

Tekijä on vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesihallituksen virallisena kannanottona

VESIHALLITUKSEN TIEDOTUKSIA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101 Helsinki 10,
puh. 90-539011/julkaisutilaukset

ISBN 951-46-5076-X
ISSN 0355-0745

SISÄLLYSLUETTELO

	sivu
1. JOHDANTO	1
2. TOKSISUUS YMPÄRISTÖTEKIJÄNÄ	2
2.1 Toksisuuden käsite ja luokittelu	2
2.2 Toksisuuden mittaus	3
2.21 Biologiset testit	3
2.211 Kalatestit	5
2.212 Bakteeri/biomassatestit	6
2.213 Levätestit	8
2.214 Proto- ja metazoatestit	8
2.22 Kemiallinen analyysi	9
3. SELLUTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN TOKSISUUS	10
3.1 Toksisuuteen vaikuttavat tekijät	10
3.11 Raaka-aine	11
3.12 Tuotantoprosessi	12
3.13 Vastaanottavan vesistön laatu	13
3.2 Selluteollisuuden jätevesiön toksiset yhdisteet	13
3.21 Kuorimojätevesi	14
3.22 Sellun tuotantoprosessien jätevedet	16
3.23 Valkaisimon jätevedet	18
3.24 Sellutehtaan kokoomajätevesi	26
3.25 Muut puunjalostusteollisuuden jätevesijakeet	27
3.3 Vesistövaikutukset	30
3.31 Akuutti vaikutus	30
3.32 Pitkäaikaisvaikutus	31
4. TOKSISUUDEN SUHDE MUIHIN KUORMITUSPARAMETREIHIN	37
5. TOKSISUUDEN VÄHENTÄMISMAHDOLLISUUDET	38
5.1 Sisäiset toimenpiteet	38
5.2 Ulkoiset toimenpiteet	40
5.21 Biologinen puhdistus	41
5.22 Muut menetelmät	46
6. YHTEENVETO	50
KIRJALLISUUSLUETTELO	51

SELLUTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN TOKSISUUS JA SEN VÄHENTÄMISMAHDOLLISUUDET

1. JOHDANTO

Viranomaisten 1970-luvulla asettamissa vesiensuojelutavoitteissa ovat keskeisessä asemassa rutiininomaisesti mitattavissa olevat kuormitusparametrit: BHK₇, kiintoaine ja ravinteet /68/. Kyseisten parametrien osalta puunjalostusteollisuuden osuus on ratkaisevan suuri huolimatta siitä ominaiskuormituksen vähenemästä, joka on aikaansaatu sekä tuotantoprosessin sisäisin että ulkoisin toimenpitein /3/. Tavoitteita on asetettu myös seuraavasti: "Myrkyllisten ja ravintoketjussa rikastuvien tai muutoin vahingollisten aineiden käytöstä tulee luopua, ja ellei niiden käyttöä tai syntymistä prosessissa voida välttää, estää niiden pääsy ympäristöön." /68/.

Selluteollisuus tuottaa prosesseissaan huomattavan määrän erilaisia myrkyllisiä, ravintoketjussa rikastuvia ja vahingollisia aineita /1 a-d, 4, 8, 9, 11, 21, 22, 28, 34, 35, 49, 54, 57, 58, 65, 67, 69, 71/. Myrkkypäästöjen määriä ja niiden myrkyllisyyttä vesistöissä ei voida arvioida esim. BHK- tai kiintoainekuormituksen perusteella, joten puunjalostusteollisuuden osuutta myrkkujen kokonaispäästöistä vesistöön on vaikea selvittää valvontatietojen perusteella. Laskennallisia arvioita joidenkin puunjalostusteollisuuden myrkkujen määrästä vesistöissä on tehty /8, 10/ ja myrkyllisyystutkimuksia vesistöissä on pyritty tehostamaan /6/.

Tässä kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan puunjalostusteollisuuden jätevesien toksisuuden tutkimusmenetelmiä, havaintoja eri jätevesifraktioiden toksisuudesta ja toksisuutta aiheuttavista yhdisteistä sekä mahdollisuuksia toksisuuden vähentämiseen.

2. TOKSISUUS YMPÄRISTÖTEKIJÄNÄ

Näkyvimmat ympäristöhaitat esiintyvät alueilla, joilla teollisuuden jätevedet sisältävät runsaasti helposti hapettuvaa orgaanista jätettä ja kiintoainetta. Ekosysteemin muutokset ja vauriot voivat olla suurelta osin hapen- ja valonpuutteen tai epäedullisen pH:n aikaansaamia /15/. Lähialueilla rikastuvat organismit, jotka ovat resistenttejä akuutisti toksisille yhdisteille tai pystyvät hyödyntämään niitä. Anaerobin sedimenttiaktiivisuuden aiheuttama haju, limottuminen ja sameus sulkevat teollisuuden lähivedet virkistys- ja hyötykäytön ulkopuolelle.

Kemiallisen ja biologisen analytiikan kehitys on tuonut esiin pienten myrkkypitoisuuksien aiheuttaman ympäristöriskin, joka liittyy myös näennäisen puhtaisiin vesiin. Yhdysvaltain Environmental Protection Agency (EPA) on kehittämässä analytiikkaa 129 teollisuusvesissä yleisen "priority pollutant" in analysoimiseksi rutiininomaisesti 10 ppb:n pitoisuuksina /12/. Akuuttia toksisuutta ei näin alhaisilla pitoisuuksilla yleensä voida mitata. Mahdollinen toksisuus voi tässä tapauksessa olla "genotoksisuutta" jonka latenssiaika saattaa olla kymmeniä vuosia /17/. Vaikuttava yhdiste voi toimia genotoksiinina sellaisenaan tai muuttua genotoksiiniksi detoksikaatioaineenvaihdunnan kautta /14, 19/. National Cancer Institutin (USA) epävirallisen arvion mukaan 5 - 30 % virtsarakon, paksusuolen ja peräsuolen syövästä saattaa olla juomaveden aiheuttamaa /7/.

2.1 TOKSISUUDEN KÄSITE JA LUOKITTELU

Myrkyt määritellään aineiksi, jotka vähäisinäkin annoksina elimistöön jouduttuaan vaikuttavat kemiallisesti joko välittömästi tai välillisesti aiheuttaen elimistön toiminnan häiriöitä /24/.

Myrkyn vaikutukset voidaan edelleen jakaa akuutteihin, subakuutteihin ja kroonisiin vaikutuksiin. Akuutissa myrkytyksessä vaikutukset ilmenevät neljän vuorokauden kuluessa, ja mikäli altistus jatkuu on seurauksena kuolema, so. "letaali toksisuus". Subakuutissa l. subletaalissa myrkytyksessä oireet havaitaan päivien tai viikkojen kulluttua altistuksen alkamisesta. Vaikutus voi ilmetä kliinisinä ja patologisina muutoksina tai käyttäytymishäiriöinä /24, 52/.

Kroonisessa myrkytyksessä altistusaika on pitkä. Myrkytysoireet voivat aiheutua myrkyn akkumuloitumisesta elimistöön tai herkistymisestä kyseiselle myrkylle, mikäli sitä esiintyy jatkuvasti tai toistuvasti ympäristössä /24/. Pitkäaikaisvaikutuksia ovat mm. allergisuus, mutageenisuus, karsinogeenisuus ja teratogeenisuus /15, 19/.

2.2 TOKSISUUDEN MITTAUS

2.21 Biologiset testit

Valtaosa käytössä olevista toksisuustesteistä mittaa akuuttia tai subakuuttia toksisuutta. Testiorganismien ja koeolosuhteiden luettelo on kirjava /2, 39, 40/.

OECD kehittelee ohjelmaa uusien kemikaalien testaamiseksi standarditestein siten, että huomioiduksi tulisivat seuraavat ominaisuudet /13/:

- fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet
- liikkuvuus (mobility and transport)
- hajoavuus
- biologinen akkumuloituminen
- akuutti ja krooninen toksisuus.
- mutageenisuus, karsinogeenisuus, teratogeenisuus.

Mainitut ominaisuudet ovat kaikki toksisuuden kannalta oleellisia. Seulonnassa löydettiin 150 erilaista testiä, jotka yhdessä kattavat vaaditun alueen. Akuuttia vesistötoksisuutta mittaamaan ovat ehdolla kala- ja Daphnia-testit.

WHO pyrkii käytännölliseen vesien akuuttia toksisuutta mittaavaan standarditestiin, jossa toksisuuden aiheuttajan kemiallisen koostumuksen tunteminen ei ole välttämätöntä. Testin tulisi sisältää organismeja ravintoketjun eri kohdista: kala, selkärangaton, korkeampi kasvi ja mikro-organismi /1 e/.

Myös Yhdysvaltain EPA edellyttää kolmen eri testiorganismin: kala, selkärangaton ja levä, käyttöä toksisuustesteihin /1 e/.

Vaatimukset usean eri testiorganismin käytöstä ovat ymmärrettäviä, kun huomioidaan eri organismien erilainen alttius samalle myrkylle. Bringmann ja Kühn /25/ vertasivat bakteerin (Pseudomonas putida), levän (Scenedesmus quadricauda) ja alkueläimen (Entosiphon sulcatum) kestävyyttä 156:n eri yhdisteen akuuttia myrkkyyvaikutusta vastaan. 23 yhdistettä oli selektiivisesti toksista bakteerille, 47 levälle ja 43 alkueläimelle. Kenaga ja Moolenaar /30/ testasivat kaloilla, Daphnialla, vesikasveilla ja levällä (Chlorella) letaali-testinä kymmeniä tuhansia (27781:vesikasvit - 49082:Chlorella) kemikaaleja. Seulontatestien tulos osoitti kalojen ja vesikirppujen olevan keskimäärin herkempiä pienille pitoisuuksille (taulukko 1).

Taulukko 1. Vesikirpuilla, kaloilla, vesikasveilla ja levillä tehtyjen kemikaalitoksisuustestien tulosten vertailu/30/.

concn tested, ppm	compounds giving 100 % control of organism							
	Daphnia		fishes		aquatic plants		Chlorella	
	no.	% ^a	no.	% ^a	no.	% ^a	no.	% ^a
1 - 1.99	992	2.9	1529	4.3	196	0.71	263	0.54
0.1 - 0.99	823	2.4	473	1.3	33	0.12	12	0.02
0.01 - 0.09	203	0.6	51	0.14	0	0	3	0.006
total no. of compds tested	33909		35305		27781		49082	
^a Percent of total compounds tested giving 100 % mortality								

2.211 Kalatestit

Kalatestien yleiset suoritushjeet on esitetty Standard Methods'issa /40/. Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesinormeihin kuuluu Kanadassa kalatesti, jossa 96:n tunnin altistusajalla 80 % testikaloista on säilyttävä hengissä 65 %:ssa jätevedessä. Testi voidaan tehdä staattisena (vettä ei vaihdeta), semistaattisena (vesi vaihdetaan määräjain, esim. 10 - 12 h välein) tai läpivirtaustestinä /26/.

Kalatestissä käytetyn laimennusveden ominaisuudet vaikuttavat lopputulokseen /1 c, f, 6/ samoin käytetty kalalaji ja sen elinvaihe /2 f, 24/. Suomessa on testikaloina valkaisimovesitutkimuksissa käytetty mm. kirjolohta (Salmo gairdneri), ruutanaa (Carassius carassius) ja miljoonakalaa (Lebister reticulatus) /22, 58/.

Kalatestin tulos ilmoitetaan yleensä LC 50 arvona, joka antaa pitoisuuden (tai tilavuusprosentin jätevetttä), jossa puolet kaloista kuoli erikseen ilmoitettavana testiaikana. Kanadassa on käytössä toksisuusyksikkö, TU, joka on testattavan aineen pitoisuus tai jäteveden tilavuusyksikkö jaettuna sen LC 50 (96 h) arvolla. Toksisuusemissio TE on testatun aineen kokonaismäärä tai jäteveden kokonaistilavuus kerrottuna sen LC 50 (96 h) arvolla. Subletaalin kalatestin tulos ilmoitetaan EC 50 arvona (effective concentration) /40/. Subletaalin testin seurantaparametreja voivat olla mm. veren kliiniset ja hematologiset arvot. TL_m, median tolerance limit, on synonyymi LC 50:lle.

Laboratoriossa tehtyjen letaali- ja subletaalitestien lisäksi voidaan kalakokeita tehdä myös vastaanottavassa vesistössä sumputus- tai allaskokeina /6/.

2.212 Bakteeri-/biomassatestit

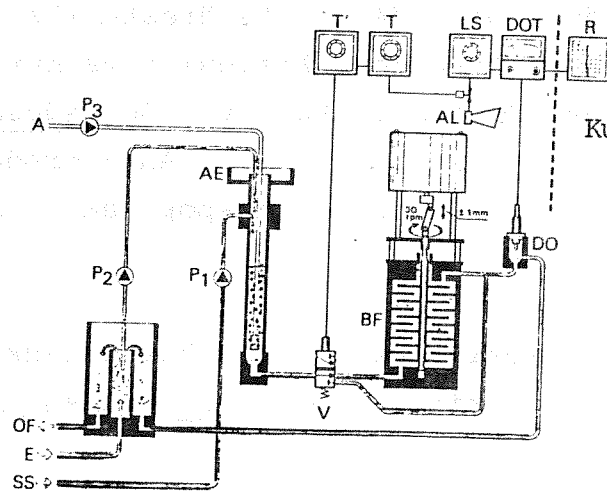
Akuutin toksisuuden testaamiseen puhtailla kannoilla aseptisissä olosuhteissa on käytetty mm Pseudomonas putidaa ja Klebsiella pneumoniae'a /2 b, 25, 2 c/. Toksisuuden kriteerinä on kasvun inhibitio mitattuna joko turbiditeettina nestemäisessä alustassa /2 b, 25/ tai pesäkelaskentana kiinteässä alustassa /2 c/. Testattavat jätevedet täytyy suodattaa steriiliksi ennen testiä.

Kroonista, mutaatioita aiheuttavaa toksisuutta testataan Amesin testillä, jossa testiorganismina on Salmonella typhimuriumin kanta, joka ei pysty syntetisoimaan histidiiniä. Kanta kasvaa minimaalialustalla vain, mikäli testattava aine aiheuttaa mutaation takaisin histidiiniä syntetisoivaksi kannaksi /36, 2 a, 2 d/.

Toksisuustesti jätevedelle voi perustua myös biomassan hapenkulutuksen (oxygen uptake rate, OUR) mittauksiin testiliuoksen eri laimennuksilla. Tarkoitukseen voi käyttää happielektrodia /38/ tai kaupallisia manometrisiä laitteita ilman jatkuvaa hapen syöttöä /2 b/ tai hapen syötöllä (ns. Sapro-mat-laitteet) /2 c/. Biomassa voi olla esimerkiksi aktiivilietettä. Toksisuutta aktiivilietteessä tai purkuvesistössä voidaan seurata myös mittaamalla biomassan aktiivisuuden muutoksia. Aktiivisuuden määrää kuvaavat adenosini-trifosfaatti, ATP /31/ tai dehydrogenaasiaktiivisuus, joka voidaan mitata testissä käytettävän trifenyl -tetratsoliumkloridin, TTC, pelkistyessä dehydrogenaasien katalysoimana punaiseksi trifenylformatsaaniksi. Värin intensiteetti kuvaa dehydrogenaasiaktiivisuuden määrää /32/.

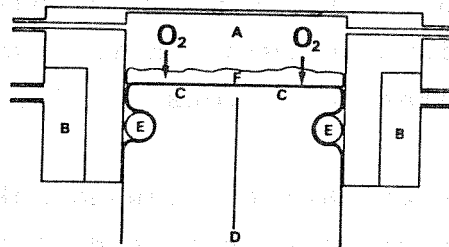
Biomassan hapenkulutuksen heikkenemistä toksisissa olosuhteissa on hyödynnetty myös jatkuvatoimisissa on-line "myrkkymittareissa".

Toxiguard-laitteistossa testattavaa teollisuusvettä johdetaan yhdessä synteettisen kasvualustan kanssa pieneen ilmastustastiaan (kuva 1). Ilmastusaltaassa seos kyllästetään hapella (n. 6 - 8 mg O₂/l), minkä jälkeen seos johdetaan eräänlaiseen biosuotimeen. Biosuotimen jälkeen seos joutuu kammioon, jossa liuoksen hapen pitoisuus mitataan happielektrodilla. Mikäli toksisuutta ei esiinny, on liuoksen happipitoisuus biosuotimessa pudonnut lähelle nollaa mikrobi-toiminnan seurauksena. Jos happea on runsaasti jäljellä, se on osoituksena biosuotimen mikrobien hapenkulutuksen lopettaneesta myrkystä. Laitteistoon kuuluu myös automaattinen kalibrointi- ja toksisuusimpulssin pituuden kontrollointisysteemi /2 c/.



Kuva 1- "Toxiguard"-laitteen toimintaperiaate.

- V: 3-vägsventil
- E: industriellt avlopp
- OF: överlopp
- SS: syntetisk näringslösning
- P₁: pump för SS
- P₂: pump för E
- P₃: luftpump
- A: luft
- AE: luftare
- R: registrerande instrument
- DOT: O₂-transmitter
- AL: alarm
- LS: gränslägesbrytare
- T: tidur
- T₁: tidrelä
- DO: elektrod för löst syre
- BF: biologiskt filter



Kuva 2. Kasvatuskammio-systeemi.

- (A) kasvatuskammio
- (B) termostaatin kanava
- (C) elektrodin (D 602 Radiometer) peittävä teflonimembraani
- (D) platinalanka (katodi)
- (E) teflonimembraanin kiinnittävä O-rennas
- (F) mikrobikerros

Myös toinen "toksisuusmittari" perustuu mikrobikalvon hapenkulutukseen myrkyttömässä jätevedessä (kuva 2). Mikrobikalvon peittämän elektrodin ohi pumpataan vakionopeudella ravintoliuosta termostoidussa kammiossa. Näyte lisätään ravintoliuokseen ja toksinen vaikutus luetaan piirturilta kohonneena happipitoisuutena /2 e/.

2.213 Levätestit

Levätesteissä mitataan yleensä kasvun inhibitiota. Neste-mäisessä alustassa vakioiduissa valaistus- ja lämpötilaolosuhteissa kasvatetun levämassan kasvua seurataan määrittämällä klorofylli a:n pitoisuus, solujen lukumäärä, ^{14}C -merkityn hiilidioksidin kulutus, hapen tuotto, feofytiini a:n pitoisuus /43/ tai viljelmän sameus /41/. Levätesteillä voidaan mitata puunjalostusteollisuuden jätevesien vaikutusta primaarituotantoon. Koeorganismeina on käytetty Scenedesmus quadricauda, Selenastrum capricornotumia /21/, Ankistrodesmus falcatus'ta /41, 42, 43/ ja luonnonvesien sekapopulaatiota /21, 43/.

Puunjalostusteollisuuden jätevesien vaikutusta kasviplanktonin fotosynteesiin ja kasvuun on tutkittu myös in situ kokein Pohjanlahdella /70/.

2.214 Proto- ja metazoatestit

Proto- ja metazoat edustavat biokemiallisilta ominaisuuksiltaan korkeampia eliöitä ja toksisuustesteissä niillä saadut tulokset ovat vertailukelpoisia kelatestien tuloksiin /23, 30/.

Proto- ja metazoat sijoittuvat ravintoketjussa bakteerien/levien ja kalojen väliin; protozoatestit täydentävät näin ollen kuvaa, joka saadaan kyseisen myrkyn vaikutuksesta ja vaikutustavasta ekosysteemiin.

Koeorganismeina käytetään mm. Crustacea-heimon sukuja. Varsin yleinen koeorganismi on vesikirppu Daphnia magna. Standard methods /40/ ja Deutsche Einheitsverfahren /39/ sisältävät Daphnia-standarditestin.

Muita koeorganismeja on kuvattu Nodforskin julkaisussa /1. ss. 101 - 136/.

2.22 K e m i a l l i n e n a n a l y y s i

Kemiallista analyysiä voidaan käyttää toksisuuden seurantaan jätevesissä ja vesistöissä sen jälkeen, kun riittävä tieto yksittäisten kemiallisten yhdisteiden tai yhdisteryhmien myrkyllisyydestä eri koeorganismeille on hankittu erillisillä toksisuustesteillä /44/. Puunjalostusteollisuuden jätevesikomponenttien fraktiointi ja identifiointi vaatii kehittyntä kemiallista analytiikkaa /10, 28, 34, 37, 46, 49, 67, 69/.

Kemiallinen analyysi on välttämätön menetelmä seurattaessa hitaasti hajoavien ja elävään kudokseen akkumuloituvien aineiden kulkeutumista vesistön ekosysteemeihin /1 h, 71/.

Kemiallisen analyysin spesifisyys ei ole aina eduksi ympäristövaikutusten seurannassa: biologinen tai kemiallinen ns. primaarihajoaminen voi modifioida myrkky-yhdisteen kemiallisesti uudeksi yhdisteeksi, jonka biologiset vaikutukset ovat yhtä haitalliset tai haitallisemmat kuin alkuperäisellä yhdisteellä /1g/.

Kemiallinen analyysi ei myöskään anna tietoa usean läsnäolevan yhdisteen synergistisistä, toisiaan vahvistavista, tai antagonistisista, toisiaan heikentävistä ominaisuuksista.

3. SELLUTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN TOKSISUUS

3.1 TOKSISUUTEEN VAIKUTTAVAT TEKIJÄT

Selluteollisuuden jätevesien toksisuuden tarkastelussa tulee huomioida akuutti toksisuus, hitaasti hajoavien yhdisteiden akkumuloituminen ravintoketjuun ja krooninen toksisuus, mutta myös fysikaalisten ja kemiallisten ei-toksisten tekijöiden erillis- ja yhteisvaikutus vesistön tilaan.

Pohjan peittävä, happea kuluttava kuitukerros, fotosynteesitisten organismien käyttämää valoa absorboiva väri, metalli-ionien liukoisuutta parantava ligniinin kelaatin muodostusominaisuudet ja ravinteiden aiheuttama rehevöityminen aiheuttavat kokonaisvaikutuksen, jossa varsinaisten toksisten aineiden osuutta on vaikea erottaa /21, 22, 28, 52, 57/.

Toksisten yhdisteiden määrä selluteollisuuden jätevesissä on suuri, eikä niiden toisiaan vahvistavia (synergistisiä) tai kumoavia (antagonistisia) vaikutuksia tunneta.

Selluteollisuuden jätevesien toksisuudelle ominaisena piirteenä voidaan pitää nopeita, huomattavia vaihteluita kunkin tehtaan jäteveden toksisuudessa /72/.

Käsillä olevaan selvitykseen seulottu kirjallisuus ei sisältänyt tietoja varsinaiseen tuotantoprosessiin kuulumattomien toksisten aineiden osuudesta puunjalostusteollisuuden jätevesien toksisuuteen. Ns. "normaaliin" prosessiin kuulumattomien, ajallisesti ja paikallisesti erittelemättömien satunnaispäästöjen osuus puunjalostusteollisuuden kokonaispäästöistä on ruotsalaisten tekemän arvion mukaan 20 - 50 % kemikaalipäästöistä ja 30 - 50 % kuitupäästöistä /57/. Toksisuutta ei kyseisessä raportissa käsitellä.

Satunnaispäästöt aiheutuvat ensisijaisesti laitehäiriöistä, ohjausvirheistä ja ns. inhimillisistä tekijöistä. Niihin voitaneen lisäksi lukea vesistöön joutuvat pesuaineet ja polttoaineet.

Seuraavassa tarkastellaan "normaaliin" prosessiin kuuluvien tunnettujen tekijöiden vaikutusta jäteveden toksisuuteen ja sen vesistövaikutuksiin.

3.11 R a a k a - a i n e

Sellun tuotantoprosesseissa hemiselluloosa, ligniini ja uuteaineet erotetaan selluloosasta. Suurin osa erotetusta materiaalista joutuu jäteveteen /3, 20, 57/.

Huomattava osa jätevesien toksisuudesta on peräisin puun uuttuvasta fraktiosta, jonka määrä vaihtelee eri puulajien kesken ollen mm. kuusella n. 2,6 % (w/w) ja koivulla 1,7 % (w/w) /20/. Puun kuori sisältää samat uuteaineet kuin puumassa ja sen lisäksi runsaasti muita orgaanisilla liuotimilla uuttuvia aineita /46/.

Saman puulajin uuteainepitoisuudet vaihtelevat kasvupaikan ja iän mukaan, puun säilytysaika ja -tapa vaikuttavat samaten uuteainepitoisuuteen /28, 34, 46/.

Kanadalaisten tutkimusten mukaan eniten hartsihappoja sisältävät mäntylajit, kuten jackpine, lodgepole pine ja white pine tuottivat myrkyllisimpiä jätevesiä kemiallisessa ja mekaanisessa selluteollisuudessa. Douglas fir, balsam fir, alpine fir ja muut kuusilajit tuottivat myös toksista jätevettä. Hemlokit ja lehtipuut aiheuttavat vähäisempää toksisuutta /28, 34/.

3.12 T u o t a n t o p r o s e s s i

Sekä kemiallisen että mekaanisen sellun tuotannossa jätevedet syntyvät pääosin kuorimolla, lajittamossa ja valkaisuimossa /57/.

Kuorimojätevesien toksisuus riippuu raaka-aineesta ja sen säilytys- ja käsittelytavasta /34, 72/.

Kanadalaisen tutkimuksen mukaan sulfiittijäteliemen toksisuus LC 50 (96 h) -arvona ilmaistuna oli 0,2 - 0,5 % (v/v) ylittäen mekaanisen sellun jäteveden (2 - 10 %) ja sulfaattisellujäteveden (2 - 40 %) toksisuuden. Näytteet kerättiin ennen valkaisua, ilmastettiin ja neutraloitiin /28/.

Tutkimuksessa oli mukana 10 sa-tehdasta, 2 mekaanista ja 1 si-tehdas.

Toksisuuden määrän vaihtelu keitto- ja lajitteluvaiheessa johtunee mm. eri ikäisillä tehtailla esiintyvistä eroista veden käytössä mm. massan pesuvaiheessa sekä kemikaalien ja sivutuotteiden talteenottoasteesta /67/.

Valkaisimovesien toksisuus on riippuvainen mm. siitä, kuinka paljon liukoista ligniiniä joutuu pesun jälkeen massan mukana valkaisimoon, paljonko vettä käytetään ja mikä valkaisuprosessi on käytössä /1c, 28, 52, 58/. Valkaisimon jätevedet ovat akuutisti toksisia, mutta akuuttia toksisuutta merkittävämpiä ovat kloorauksessa syntyvät mutageeniset yhdisteet /4, 35, 37, 45/.

Paperi- ja kartonkitehtaiden jätevedet ovat fotosynteettisen planktonin kasvua stimuloivia todellisuutta vastaavissa laimennuksissa /41/. Mahdollinen toksisuus on peräisin prosessiin lisätyistä kemikaaleista (esim. liimat, dispergaattorit, vaahdonestoaineet, limantorjunta-aineet, kompleksinmuodostajat ja värit) /1 d, 43, 58/.

3.13 V a s t a a n o t t a v a n v e s i s t ö n l a a t u

Rogers ym. havaitsivat puhtaiden hartsihappojen olevan kalatestissä myrkyllisempiä makeassa vedessä kuin suolavedessä /34/. Seppovaara varoittaa ulkomaisten toksisuus-testitulosten käyttämisestä Suomen oloissa. Suomessa vesistöt ovat alttiita myrkkyy- ja happovahingoille seuraavista syistä /52/:

- alhainen kalkkipitoisuus
- alhainen elektrolyyttipitoisuus
- alhainen maa-alkalien bikarbonaattipitoisuus

Korkean humuspitoisuuden todettiin toisaalta vähentävän valkaisimovesien toksisuutta vesikirpuille /1 c/.

Suomen vesistöjen alhainen pH ja lämpötila samoin kuin pitkäaikainen jääpeite ovat tekijöitä, joiden merkitystä jätevesien toksisuudelle vesistöissä ei riittävästi tunneta.

3.2 SELLUTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN TOKSISET YHDISTEET

Akuutisti myrkyllisiä epäorgaanisia yhdisteitä selluteollisuuden jätevesissä ovat haihtuvat rikkiyhdisteet, mm. rikkivety ja merkaptaanit, jäännöskloori ja natriumhydroksidi. Näiden merkitys toksisuuden aiheuttajana on vähäinen johtuen helposta hapettuvuudesta ja haihtuvuudesta tai alhaisesta konsentraatiosta /53/. Toksisuuden kannalta merkittäviä voivat olla satunnaiset epäorgaanisten ja orgaanisten kemikaalien päästöt /1 d/.

Toksisten yhdisteiden erottamiseen, puhdistukseen ja identifiointiin epäorgaanisia suoloja, hiilihydraatteja ja ligniinijäänteitä sisältävistä jätevesistä voidaan käyttää kromatografisia menetelmiä, uuttoa, ultrasuodatusta, UV- ja IR-fotometriaa, ydinmagneettista resonanssia (NMR), neutroniaktivointianalyysiä (NAA) ja massaspektometriaa (MS) /37, 45, 49, 66, 69/.

Orgaanisten yhdisteiden lopullinen identifiointi tapahtuu miltei poikkeuksetta kaasukromatografi/massaspektrometri-yhdistelmää käyttäen. Preparatiivisessa vaiheessa orgaaniset yhdisteet voidaan jakaa fraktioihin, joiden sisältö vaihtelee uutossa ja eluoinnissa käytettyjen liuottimien mukaan /37, 45, 49, 66/. Myös preparaattien puhtaudet vaihtelevat. Mainitut seikat selittänevät osittain kirjallisuudessa eri yhdisteille ja yhdisteryhmille ilmoitettujen toksisuusarvojen vaihtelun.

Useat toksisuustesteissä käytetyt orgaaniset yhdisteet (mm. kloorifenolit) ovat erittäin niukkaliuoksisia veteen. Niukkaliukoisuuden vaikutusta testin tulokseen ei ole kommentoitu artikkeleissa.

Selluteollisuuden jätevesien merkittävimpinä myrkkyinä pidetään hartsihappoja johdannaisineen, ligniinin hajoamis- ja klooraustuotteita, kloorattuja fenoleja, katekoleja ja guajakoleja sekä tyydyttymättömiä rasvahappoja /28, 72/.

Daphnia pulex koeorganismina on todettu, etteivät vapaat hartsihapot, vaan niiden suolat (Na-) aiheuttavat toksisuuden /67/.

3.21 Kuorimojätevesi

Leachin ja Thakoren /28/ mukaan pohjois-amerikkalaista havupuuta käsittelevän kuorimon jäteveden LC 50 96 tunnin kalatestissä vaihtelee 0,2 - 40 % (v/v). Toksisuuden ensisijaisia aiheuttajia ovat hartsihapot, osa toksisuudesta aiheutuu tyydyttymättömistä rasvahapoista ja diterpeenialkoholeista. Kuorimojäteveden hartsihappojen pitoisuus vaihteli kanadalaisella mäntyä ja eri kuusilajeja seoksena käsittelevällä laitoksella taulukon 2 osoittamalla tavalla /28/.

Taulukko 2. Kuorimojätevedessä kahdeksan tunnin aikana tapahtuneet vaihtelut hartsihappopitoisuudessa BOD₅:ssä ja TOC:ssa.

Variable	Concentration in 8 Samples	
	Range (mg l ⁻¹)	Mean ± Standard Deviation (mg l ⁻¹)
Pimaric acid	1.5-2.6	1.7 ± 0.32
Sandaracopimaric acid	1.3-2.4	1.7 ± 0.33
Isopimaric acid/Palustric acid	8.9-13.1	10.7 ± 2.11
Abietic acid	4.8-9.0	6.8 ± 1.51
Dehydroabietic acid	3.0-4.7	4.0 ± 0.55
Neobietic acid	1.7-3.9	2.8 ± 0.72
Total resin acids	20.6-33.8	27.6 ± 4.8
BOD ₅	470-860	620 ± 143
Total organic carbon (TOC)	205-424	315 ± 76

Hartsihappojen määrän arvioitiin olevan 0,02 - 0,35 kg kuorittua puutonnia kohti /28/. Kuorimon jätevesien toksiset rasvahapot olivat lähinnä linoleeni-, linoleiini- ja palmitoleiinihappoja /28/. Toksiset hartsihappoja vastaavat analogiset diterpeenialkoholit olivat pimaroli, isopimaroli, abietoli ja dehydroabietoli.

Walldenin ja Howardin mukaan kuorimovedet "normaalisti" ovat lähes myrkyttömiä, mutta "toisinaan" on mitattu 1 - 15 % (v/v) LC 50 (96 h) arvoja. Vaikuttavia tekijöitä ovat ensisijaisesti puulaji, mutta myös käytetyn veden määrä ja kierrätys /72/.

Kuorimovedet olivat lievästi toksisia leville yli 10 % (v/v) pitoisuuksina suomalaisessa tutkimuksessa, jossa todettiin pienempien pitoisuuksien stimuloivan leväkasvua /42, 43/. Tässä tutkimuksessa ei kuorimojätteen kemiallista koostumusta selvitetty.

3.22 S e l l u n t u o t a n t o p r o s e s s i e n j ä t e v e d e t

Puumateriaalista lähtöisin olevat toksiset aineet, jotka ovat samat kuin kuorimon jätevesissä, vastaavat keitto- ja lajitteluvaiheen merkittävimmästä toksisuudesta (taulukko 3) /28/.

Taulukko 3. Metsäteollisuuden jätevesien tärkeimpiä myrkyllisiä aine-ryhmiä sekä eräiden jätevesien sisältämien pitkäketjuisten rasvahappojen myrkyllisyys intiaanilohelle.

Effluent	96-h LC50 Range (percent v/v)	Toxic Contributors	
		Major	Other
Debarking	0.2-40	Resin acids	Diterpene alcohols
Mechanical Pulping	2-10	Resin acids	Diterpene alcohols, unsaturated fatty acids, juvabiones
Kraft Pulping (unbleached whitewater)	2-40	Resin acids	Unsaturated fatty acids
Sulphite waste liquor	0.2- 0.5	Resin acids	Juvabiones

TOXICITY TO JUVENILE COHO SALMON OF LONG-CHAIN FATTY ACIDS PRESENT IN DEBARKING AND PULPING EFFLUENTS

Fatty Acid	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic	Palmitoleic
Carbon No.	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₈	C ₁₆
LT50 (min) at 12 mg l ⁻¹	>96 h	>96 h	2000	220	160	150

Yksityiskohtainen luettelo hartsihappojen pitoisuuksista ja akuutista toksisuudesta on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Havupuun kuorimisessa ja massan valmistuksessa syntyvien jätevesien hartsihappomääriä sekä kyseisten hartsihappojen akuutit myrkyllisyydet.

Resin Acid	96-h LC50 (mg l^{-1}) (a)	Concentration Ranges (mg l^{-1}) in Effluents			
		Debarking	Mechanical Pulpig	Kraft Pulpig	Sulphite Waste Liquor
Abietic	0.41	2.0-22.1	2.6-16.0	0.7-19.9	67.4
Dehydroabietic	0.75	3.4-22.9 (c)	2.6-15.7 (c)	0.5-22.1	51.8
Isopimaric	0.22	2.4-33.4 (d)	2.7-35.0 (d)	0.6-17.2	8.7
Palustric	0.55 (b)	-	2.8- 7.7	-	-
Pimaric	0.32	0.8- 7.6	<0.1- 5.9	0.2- 8.7	9.8
Sandaracopimaric	0.36				4.1
Total	-	10.4-78	12.1-61.8	2.3-54.8	141.8
No. of Samples	-	88	24	21	1
No. of Mills	-	10	2	10	1

(a) Toxicant solutions renewed every 4-8 h; test fish, coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*)

(b) No solution replacement; test fish, rainbow trout (*Salmo gairdneri*)

(c) Includes neoabietic acid

(d) Includes palustric acid

Taulukon 4 arvojen mukaan laskettuna hartsihappojen määrä massatonna kohden oli 0,5 kg/tm, 0,9 kg/tm ja 0,25 - 1,1 kg/tm sa-, si- ja mekaaniselle sellulle. Tekijöiden mukaan valkaisuamatonta sellua tuottavan tehtaan prosessiveden toksisuus oli n. 80 %:sti hartsihappojen aiheuttamaa. Lopusta toksisuudesta vastasivat jo kuorimovesien yhteydessä mainitut tyydyttymättömät rasvahapot. Hartsihappojen aiheuttama "toksisuuskuorma" oli huomattava kaikissa tutkituissa prosesseissa (sa, si, M), 150 - 300 toksisuusyksikköä.

Mekaanisen sellun jätevesien toksisuus on samojen tekijöiden mukaan 60 - 90 %:sti hartsihappojen aiheuttamaa. Toksisuutta aiheuttavat lisäksi rasvahapot, diterpeenialkoholit ja tietyissä kuusilajeissa (fir) esiintyvät juvabionit /49/.

Amerikkalaisen havupuuta raaka-aineena käyttävän sa-tehtaan jätevesi sisälsi vain 2,3 - 4,8 ppm hartsihappoja /66/.

Samasta jätevedestä identifioitiin joukko monoterpeenejä, mm. α - ja β -pineeniä, fenkonia, kamferia ja fenkolia. Keiton jälkeen löytyi myös vähäisiä määriä mm. guajakoleja. Yhdisteiden toksisuutta ei tutkittu.

Suomalaisessa tutkimuksessa mäntyä ja koivua raaka-aineena käyttävän sulfaattisellutehtaan purkuvesistöstä identifioitiin hartsihappojen (pimaari-dehydroabietiiri & sandaropimaariini-, palustri-, isopimaari-, abietiini-, dehydroabietiini- ja neoabietiinihappo) lisäksi joukko tyydytetyjä ja monityydyttymättömiä rasvahappoja sekä dibutyylyftalaattia, dioktyylyftalaattia ja betuligenolia /71/. Hartsihappojen pitoisuudet ilmastetussa lammikossa puhdistetulle jätevedelle 100 m:n päässä purkuviemäristä vaihtelivat $< 0,5 \mu\text{g/l}$ - $600 \mu\text{g/l}$, rasvahappojen vastaavasti $< 3 \mu\text{g/l}$ - $480 \mu\text{g/l}$, ftalaattien $22 - 230 \mu\text{g/l}$ ja betuligenolin $< 6 \mu\text{g/l}$.

Seppovaaran /1 c/ mukaan akuutin toksisuuden kynnyks kaloille on seuraava:

fenoliset yhdisteet	0,02 - 17 mg/l
hartsihapot	0,6 - 5 mg/l
rasvahapot	1,5 - 5 mg/l

Kaloille toksisiksi on todettu myös sulfaattitehtaiden lauhhteista tavatut 4-(p-tolyyli)-1-pentanolli ja ketoalkoholi A /1 d/.

3.23 V a l k a i s i m o n j ä t e v e d e t

Valkaisimojen vedenkulutus väheni 1970-luvulla ollen minimitasolla $30 \text{ m}^3/\text{tm}$ (sa) ja $50 - 60 \text{ m}^3/\text{tm}$ (si) /3/. Valkaisimojen BHK-, väri- ja toksisuuspäästöt ovat kuitenkin huomattava osa selluteollisuuden kokonaiskuormituksesta; orgaanisen jätteen pitoisuus valkaisimovesissä on kasvanut vedenkulutuksen vähetessä /1 c/.

Myrkkykuormituksen kannalta oleellisia ovat kloori- ja alkalivaihe (esivalkaaisu), jotka tuottavat yli 90 % valkaisimon toksisista yhdisteistä /55/. Kloori ensimmäisessä vaiheessa (C) voidaan korvata osittain tai kokonaan klooridioksidilla (D) tai hypokloriitilla (H) /1 b/. Suomessa käytetään yleisesti ensimmäisessä vaiheessa klooria ja klooridioksidia, ClO_2 :n osuus on havupuuvalkaisussa 20 - 25 %, koivuvalkaisussa 30 - 40 % kokonaiskloorimäärästä /3/. Klooriyhdisteet voidaan korvata osittain hapella.

Kloorivaiheen tarkoituksena on hapettaa ja saattaa liukoiseen muotoon ligniinikromoforit. Käytettäessä klooria (kloorivesi) osa ligniinistä kloorautuu, samoin voivat kloorautua massan mukana pesun läpi kulkeutuneet yhdisteet, mm. hartsi- ja rasvahapot. Klooridioksidin ja hypokloriitin vaikutus on ensisijaisesti hapettava, vähemmän klooraava /1 b/.

Seppovaara /1 c/ esittää kirjallisuuden pohjalta seuraavan luettelon valkaisimon jätevesien myrkyllisistä yhdisteistä:

Toxiska föreningar i avloppsvatten

(Förekomst i olika blekeristeg:

(C-klorsteg, E-alkalisteg, H-hypokloritsteg)

Föreningsgrupp	Förening och dess förekomst	Ref.
<u>A. Organiska föreningar</u>		
Kolväten	Kloroform (C)	/66/
Alkoholer (E)	Metanol (C)	
Aldehyder (E)	Glyoxal, acetaldehyd (C)	
Ketoner	Metyletylketon (C)	
Karbonsyror och deras estrar	Oxalsyra, malonat, fumarat, succinat, maleat, kloromaleat, klorofumarat (C)	/75/

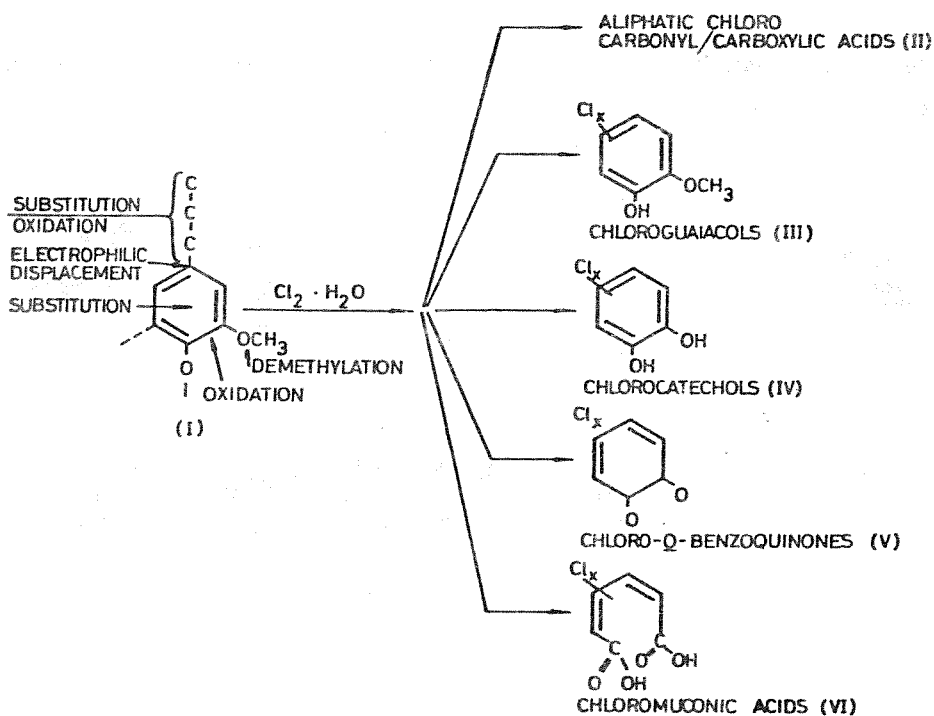
Fettsyror	Omättade fettsyror (C) 9,10-epoxystearinsyra diklorostearinsyra, klorohydroxystearinsyra (E) /28,65/
Terpener	Diterpenaldehyder (E)
Hartssyror	Abietinsyra, dhydroabietin- syra, isopimarsyra, levopimar- syra, pimarsyra, palustrin- syra (C,E,H), monoklordehydro- /28,73,65/ abietinsyra och diklorode- hydroabietinsyra (E)
Fenoler	Fenol (C,H), 3,4,5-triklorogua- jakol och 3,4,5,6-tetrakloro- /28,65,74/ guajakol (E), trikloroveratrol (E), klorfenol (H)
Kinoner	Tetrakloro-obenzokinon (C,E) /69/

B. Organiska föreningar

Klorföreningar	Klor, klorider, klorater, klordioxid (C,E)
Svavelföreningar	Sulfat, organiska svavelföreningar (E,H)

Osaa luettelon yhdisteistä, (mm. metanoli, oksaali happo, malonaatti, sukkinaatti ja maleaatti) ei voi pitää myrkkynä. Oleellista luettelossa on se, että siinä todetaan valkaisen jätevesien sisältävän samoja myrkyllisiä yhdisteitä, joita syntyy jo keiton yhteydessä. Näiden yhdisteiden toksisuutta on jo käsitelty lähemmin kohdissa 3.21 ja 3.22.

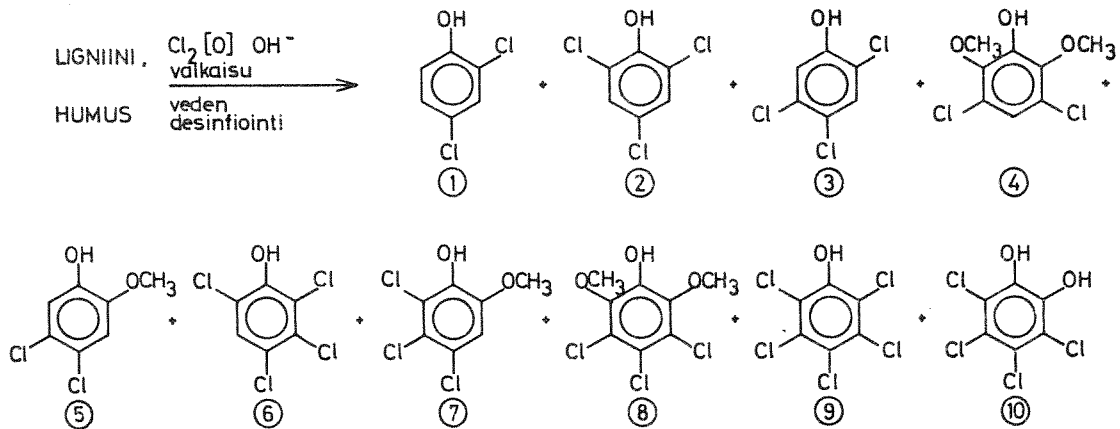
Valkaisun ensimmäisessä vaiheessa (C, D, H tai O) hapetetaan ja liuotetaan huomattava määrä ligniiniä. Osa ligniinin hajoamistuotteista kloorautuu kloorilla, klooridioksidilla tai hypokloriitilla käsiteltäessä (kuva 3).



Kuva 3. Ligniinin hajoamistuotteet ja niiden kloorautuminen havupuu/sa-selluprosessin valkaisussa /69/.

Huomion arvoista on, että vain pieni osa valkaisussa syntyvistä yhdisteistä on voitu identifioida. Tunnetut yhdisteet edustavat pienimolekyylistä fraktiota ($M < 1000$), joka Pfisterin ja Sjöströmin mukaan kattaa n. 60 % C-vaiheen orgaanisesta liukoisesta materiaalista ja 10 - 20 % E-vaiheen vastaavasta materiaalista /55/. Samojen tekijöiden mukaan n. 2/3 C-vaiheen orgaanisesta liukoisesta materiaalista on ligniinin kloorattuja hajoamistuotteita, joiden suhteellinen molekulaarinen massa (M) on alle 10 000 /56/. Alle 10 % C-vaiheen ja 80 - 90 % alkalivaiheen liukoisesta materiaalista on kemiallisesti huonosti tunnettua suurimolekyylistä fraktiota ($M > 1000$) /55/.

Paasivirran /10/ mukaan kloorivalkaisussa syntyy mm. kuvan 4 esittämiä kloorifenoleja.



Kuva 4. Ligniinin ja humuksen kloorautumistuotteita.

- | | |
|----|--|
| 1 | 2, 4 - dikloorifenoli |
| 2 | 2, 4, 6 - trikloorifenoli |
| 3 | 2, 4, 5 - trikloorifenoli |
| 4 | 2, 6 - dimetoksi - 3, 5 - dikloorifenoli |
| 5 | 4, 5 - diklooriguajakoli |
| 6 | 2, 3, 4, 6 -tetrakloorifenoli |
| 7 | 4, 5, 6 - triklooriguajakoli |
| 8 | 2, 6 - dimetoksitrikloorifenoli |
| 9 | pentakloorifenoli |
| 10 | tetrakloorikatekoli |

Saman tekijän arvion mukaan valkaisimoista pääsee Suomessa vuosittain n. 3 tonnia kloorattuja fenoleja vesistöihin ja vähintään yhtä paljon sekä terpenoidien että karboksyylihappojen klooraustuotteita.

Lindstöm ja Nordin ovat identifioineet valkaisuvesistä joukon kloorattuja alifaattisia ja syklisiä yhdisteitä, mm. tiofee-neja, furaaneja, symeenejä, bantsaldehydejä ja trimetoksi-triklooribentseenin /54/. Samoin kloorattuja fenoleja, katekoleja, guajakoleja ja propiovanillonia /69/.

Bjørseth et al. /59/ identifioivat edellä mainittujen kloorattujen yhdisteiden lisäksi valkaisuvesistä bromattuja orgaanisia yhdisteitä. Neutroniaktivointianalyttisen halogeenimäärityksen ja kaasukromatografi/massaspektrometri-identifioinnin ja kvantitoinnin pohjalta Bjørseth et al. arvioivat vain 30 % organoklooriyhdisteistä tulevan identifioituksi GC/MS-yhdistelmällä. Loput 70 % ovat tekijöiden arvion mukaan suurimolekyyllisiä yhdisteitä, jotka eivät läpäise kromatografisysteemiä. Sulfiittitehtaan valkaisimon jätevesi sisälsi huomattavasti enemmän ei-polaarisia kloorattuja hiilivetyjä kuin sulfaattitehtaan vastaava jätevesi. Tämän arvioitiin johtuvan orgaanisen kloorautuvan materiaalin suuremmasta määrästä si-sellussa. Si-valkaisimon jätevesien orgaanisesta kloorista 10 - 20 % oli sitoutunut symeeneihin /37/.

Dyrssen /45/ identifioi NAA-GC/MS-metodilla si-tehtaan valkaisimon jätevedestä 19 eri halogenoitua yhdistettä. Si-tehtaan valkaisimon jäteveden pääkomponentti oli halogenoitu p-symeeni, jota löydettiin eri tavoin kloorautuneena ja bromautuneena. Bromin alkuperä oli ilmeisesti tehtaalla käytetyssä merivedessä, jonka bromidit hapettuvat kloorauksessa.

Taulukkoon 5 on kerätty pitoisuus- ja toksisuustietoja tunnetuista valkaisimojätevesien klooratuista yhdisteistä.

Taulukko 5. Joidenkin valkaisimon jätevesistä eristettyjen kloorattujen yhdisteiden pitoisuuksia ja toksisuusarvoja. C = kloorausvaihe, E = alkalivaihe, ND = ei mitattu.

YHDISTE	LC 50 (96 h) mg/l	LT 50 tuntia	MITATTU PITOISUUS (sa/si)	REF.
monoklooridehydro- abietiinihappo	0,6 0,6	n. 1 ND	4,2 mg/l (sa) ND-4,3 mg/l (sa, 9 kpl)	/73/
diklooridehydroabietiini- happo	0,6 0,6	> 3 > 16 ND	4,4 mg/l (sa) ND-2,5 mg/l (sa 9 kpl)	/73/ /28/
triklooriguajakoli	0,75 ND ND 0,75	n. 0,5 ND ND ND	4,5 mg/l (sa) 35 µg/l (sa-E) 168 µg/l (sa-E) 0,2-1,2 mg/l (sa, 9 kpl)	/73/ /74/ /74/ /28/
tetraklooriguajakoli	0,32 ND 0,32	n. 0,5 ND ND	4,3 mg/l (sa) 137 µg/l (sa-E) 0,2-1,1 mg/l (sa, 9 kpl)	/73/ /74/ /28/
trikloorikatekoli	ND	ND	18&83 µg/l (sa-C)	/74/
tetrakloorikatekoli	ND ND	ND ND	32 µg/l (sa-C) 42 µg/l (sa-E)	/74/ /74/
2, 4, 5 - trikloorifenoli	1,2	ND	-	/8/ ^x
2, 4, 6 - trikloorifenoli	ND ND 2,1	ND ND ND	25 µg/l (sa-C) 115 µg/l (sa-E) -	/74/ /74/ /8/
2, 3, 4, 6 - tetrakloorifenoli pentakloorifenoli	0,6 0,4	ND ND	- -	/8/ ^x /8/ ^x
monokloorisymeeni	ND ND	ND ND	48 µg/l (sa-C ₂) 51 µg/l (si-E)	/45/ /45/
dikloorisymeeni	ND ND	ND ND	6,5 µg/l (si-C ₂) 5,8 µg/l (si-E)	/45/ /45/
monobromisymeeni	ND ND	ND ND	6,5 µg/l (si-C ₂) 6,9 µg/l (si-E)	/45/ /45/
diklooristeariinihappo	2,5	ND	ND-13 mg/l (sa, 9 kpl)	/28/

^x testikalana miljoonakala

Taulukon 5 perusteella voidaan todeta kvantitatiivisen tiedon valkaisimovesien klooratuista yhdisteistä ja niiden toksisuudesta olevan vähäistä. Mitatut pitoisuudet edustavat häviävän pientä osaa valkaisussa kloorattujen liukoisten orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärästä (taulukko 6).

Taulukko 6. Valkaisuun käytetyn kloorin sitoutuminen orgaaniseksi klooriksi. C = kloorausvaihe, E = alkalivaihe, sa = sulfaattisellu, si = sulfiittisellu.

Valkaisuun käytetty kg Cl ₂ /tm	Valkaisimo- jätevesi kg org. Cl/tm		100 x org. Cl liukoinen orgaa- (w/w %) ninen materiaali		ref.
	C	E	C	E	
63 (sa)	3	3	16	8	/9/
70 (sa)	yht. 7		-	-	/1d/
60 (sa)	-	-	15	7	/22/
-	yht. 15		-	-	/11/
27 ^x	3,2	1,4	17	5	/56/

^x OCE-sekvenssi

Taulukon 6 arviot esivalkaisun jätevesien orgaanisen kloorin määrästä vaihtelevat 4,6 - 15 kg/tm. Esivalkaisun jätevesistä identifioitujen kloorattujen yhdisteiden yhteenlaskettu paino on n. 7 - 20 g/t /1 d, 11, 22, 54/. Leach ja Thakore arvioivat pelkästään alkalivaiheen jätevesien sisältävän 90 - 400 g/tm kloorattuja orgaanisia yhdisteitä /28/.

Kertaluokan ero pohjoismaisissa ja kanadalaisissa tuloksissa ei ole selitettävissä annettujen tietojen pohjalta.

Tunnistettut klooratut yhdisteet, jotka edustavat n. 1 o/oo-6 % kloorattujen yhdisteiden kokonaismäärästä valkaisimon jätevesistä, vastaavat Leachin ja Thakoren mukaan 50 - 100 %:sti akuutista toksisuudesta /28/.

Seppovaaran mukaan kloorin ja klooriyhdisteiden toksisuusraja kaloille on 0,05 - 0,4 mg/l /1 c/.

Edellä on käsitelty yksittäisten jätevesikomponenttien akuuttia toksisuutta kaloille. Valkaisimon kokonaisjätevesien akuutti toksisuus kaloille vaihtelee LC 50 (96 h) arvojen 5 - 65 % (%) välillä /3/. Kloorausvaiheen vedet ovat keskimäärin myrkyllisempiä kaloille /22, 58/. Poikkeuksellisesti Leach ja Thakore /28/ ilmoittavat alkali-vaiheen jäteveden myrkyllisemmäksi, 2 - 40 % v/v, kun kloorivaihe on 10 - 80 %.

Seppovaara on mitannut valkaisimovesien toksisuutta Daphnia-testein /1 c/. Mäntysulfaattimassan puolivalkaisussa TL_m 24 arvot kloori-, alkali-, hypokloriitti- ja kokonaisvalkaisuvesille olivat 14, 42, 30 ja > 100 % v/v. Valkaisu-sekvenssi oli CEHH. Koivusulfaattimassan valkaisussa (CEHDED) vastaavat arvot Daphnialle olivat 7, 40, 3 ja 58 % v/v. Hypokloriittivaiheen jätevesi oli kirpuille hyvin toksinen.

Levätesteissä alkalivaiheen vesi on myrkyllisempää kuin kloorivaiheen vesi ja si-alkalivaiheen jätevesi myrkyllisempi kuin vastaava sa-vesi /21, 43/.

Valkaisimojätevesimyrkkyjen pitkäaikaisvaikutuksia ovat biologinen akkumuloituminen ja mutageenisuus. Näitä käsitellään kohdassa 3.32.

3.24 S e l l u t e h t a a n k o k o o m a j ä t e v e s i

Käsittelemättömän sellutehtaan jäteveden akuutti toksisuus vaihtelee nopeasti ja voimakkaasti. Vaihtelun syynä ovat mm. kuorimon, keiton, pesun ja lauhteiden sekä valkaisimon kunkin sisällä tapahtuvat prosessivaihtelut, ylivuodot ja satunnaispäästöt, jotka samanaikaisesti sattuessaan vahvistavat myrkyvaikutusta.

Walden ja Howard seurasivat 7 kanadalaisen sellutehtaan toimintaa 40 eri päivänä. Toksisuuden vaihtelut olivat n. 500 %; 23 % ajasta jätevedet olivat käsittelemättöminäkin vailla akuuttia toksisuutta kaloille /72/.

Selvästi havaittavia eroja sulfaatti- ja sulfiittitehtaiden jätevesien toksisuudessa kaloille ei ole havaittu /72/.

Eloranta esittää levätestien perusteella, että sa-jätevedet olisivat jonkin verran myrkyllisempiä ja luonteeltaan pitkäaikaisvaikutuksia aiheuttavia verrattuna si-jätevesiin /43/.

Mekaanisen sellutehtaan jätevesien toksisuus on riippuvainen käytetyn puun laadusta ja säilytysajasta ennen käsittelyä /49/. Mekaanisen sellun jäteveden LC 50 (96 h) arvot ovat keskimäärin pienemmät, 4 - 10 % v/v, kuin kemiallisen sellun vastaavat arvot, ts. jätevesi on myrkyllisempää kaloille.

3.25 Muut puunjalostusteollisuuden jätevesijakeet

Vuoden 1978 lopussa maassamme toimi 53 puunjalostusteollisuuden tuotantoyksikköä. Integroituja tehtaita oli 18 (8 si, 10 sa), erillisiä paperi- ja kartonkitehtaita 23 /3/. Paperi- ja kartonkitehtaiden jätevesien myrkylliset yhdisteet ovat Landnerin mukaan ensisijaisesti lisäaineita /1 d/. Myrkyllisiä kemikaaleja voivat sisältää mm. liimat, hartsit, dispergointi- ja flotaatiokemikaalit, vaahdonestoaineet, säilöntäaineet, pehmentimet, korroosionestoaineet, värit, kompleksinmuodostajat, limanestoaineet ja pesuaineet.

Suomessa markkinoidut lisäaineet on luetteloitu, ja vesihallitus teki 1974 myrkkytiedustelun lisäaineiden käyttömäärien selvittämiseksi. Tiedustelun tulokset eivät olleet käytettävissä tätä raporttia laadittaessa. Yksittäiseltä paperitehtaalta vuosittain veteen joutuvien lisäaineiden määrä on satoja tonneja vuodessa.

Landnerin /1 d/ mukaan limantorjunta-aineita käytettiin Ruotsissa 1976 80 - 100 tonnia laskettuna aktiivisen komponentin painon mukaan. Käytetyt limantorjunta-aineet ovat pääasiassa orgaanisia bromiyhdisteitä ja jonkin verran myös orgaanisia rikkiyhdisteitä. Käytettyjen aineiden ja niiden liuottimien ympäristövaikutukset ovat huonosti tunnettuja. Landnerin mukaan malliekosysteemien tasapaino järkkyy kymmeniä kertoja akuuttitoksista konsentraatiota alemmilla limanestoainepitoisuuksilla. Vaikutukset kohdistuvat lisääntymiskykyyn, käyttäytymiseen ja fysiologisiin ominaisuuksiin. Joidenkin limantorjunta-aineiden vaikutuksia kaloihin on kuvattu taulukossa 7.

Taulukko 7. Limantorjunta-aineet.

YTIRE MILJÖ

AKUT TOXICITET MOT FISK (RASBORA)

PRODUKT	AKTIV SUBSTANS	ANDEL	L C ₅₀ (48 TIM)MG/L
BUSAN 25	TIOCYANOMETYLTIOBENZOTIAZOL	13,3%	0,57
	HYDROXYPROPYLMETANTIOLSULFONAT	11,7%	
BUSAN 881	CYANODITIOMIDOKARBAMAT	12,7%	0,65
	N-METYLDITIOKARBAMAT	17,5%	
GR 814 GERMIREX	ETYLENBISDITIOKARBAMAT	120 g/L	0,14
	DIMETYLDITIOKARBAMAT	120 g/L	
GERMIREX 849	METYLENBISTIOCYANAT	10%	5,8
BUSAN 90	2'-BROM-4'-HYDROXYACETOFENON	30%	1-1,5
SLIMACIDE V10	BIS-1,4-BROMACETOXY-2-BUTEN	1350 g/L	1,0 (24 TIM)
SLIMETRON K20	METYLENBISTIOCYANAT	8,5%	>3,5 (REGRÄGE)
	BIS-1,4-BROMACETOXY-2-BUTEN	5,0%	
CHEMIRON AMIN J20	N-[6-(-NITROETYL)BENZYL]-ETYLENDIAMIN	25%	>3,2 (REGRÄGE)

SLEMBEKÄMPNINGSMEDEL

JÄMVIKTSSTÖRNING I AKVATISKT MODELLÖKOSYSTEM

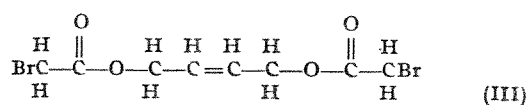
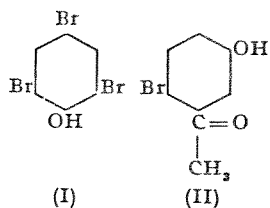
PRODUKT	AKTIV SUBSTANS	TESTAD KONC.	STÖRNING	ANDEL AV AKUTGIFTGRÄNS FOR FISK
BUSAN 90	2'-BROM-4'-HYDROXYACETOFENON	0,1 PPM	++	0,07 x LC ₅₀
GR 814 GERMIREX	KARBAMAT - BLANDNING	0,1 PPM	++	0,7 x LC ₅₀
NALCON 7620	METYLENBISTIOCYANAT	0,1 PPM	+	0,03 x LC ₅₀
SLIMACIDE V10	BIS-1,4-BROMACETOXY-2-BUTEN	0,1 PPM	-	0,1 x LC ₅₀

Gadd ja Williamson /77/ jakavat limanestoaineet viiteen ryhmään:

1. yksinkertaiset epäorgaaniset yhdisteet
 - Cl₂, SO₂, HOCl
2. raskasmetalliyhdisteet
 - fenyyli-merkuri-asetaatti, tributyylitinaoksidi, tripropyyli-tinaoksidi, hopeafluoridi

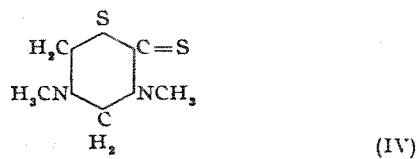
3. halogeeniyhdisteet

- kloorifenolit
- tribromifenoli (I)
- bromihydroksiasetofenoni (II)
- bis-1,4-bromiasetoksi-2-buteeni (III)



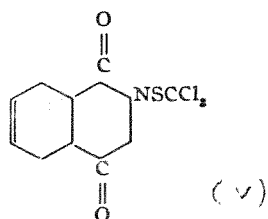
4. orgaaniset rikkiyhdisteet

- 3,5-dimetyylitetrahydro-1,3,5,2-H-tiodiatsiini-2-tioni (IV)
- ditiokarbamaatit



5. Muut myrkyt

- 8-hydroksikinoliini
- 0-fenyylifenoleeni
- "Captan" (V)



Limanestoaineita käytetään myös kemiallisen ja mekaanisen sellun impregnointiin sekä puun ja sahatavaran suojaamiseen /77/.



Natrium kloorifenolaatti

Myrkkyasian neuvottelukunnan selvityksen mukaan Suomessa käytettiin 1975 650 tonnia kloorattuja fenoleja ja fenolaatteja. 600 tonnia tästä määrästä oli oheisen kuvan esittämää natriumkloorifenolaattia, joka käytettiin puutavaran sinistymisestoaineena. Kuinka suuri määrä käytetystä myrkystä joutuu vesistöön, ei ole tiedossa /8/.

3.3 VESISTÖVAIKUTUKSET

3.31 A k u u t t i v a i k u t u s

Seppovaaran /22, 41/ mukaan suomalaisen metsäteollisuuden jätevesien laimennuskerroin vastaanottavassa vesistössä on kokoomajätevesille 5 - 50 ja esivalkaisun jätevesille erikseen 200 - 1700. Laimennus ei ole aina riittävä akuutin kalatoksisuuden poistamiseksi purkualueen välittömässä läheisyydessä /1 c, 71/, missä myös primaarituotanto on alhainen /70/. Lähialueiden vaikutukset ovat kuitenkin pH:n, hapenpuutteen, lämpötilan, kiintoaineen ym. tekijöiden summavaikutusta, jossa varsinaisten myrkkyjen osuus on tuntematon. Ei-toksiset vaikutukset voivat joko vahventaa tai heikentää akuuttia toksisuutta; yhteisvaikutuksista ei ole kuitenkaan tutkimustuloksia käytettävissä.

Laboratoriokokeissa todettiin pH:n alentamisen seitsemästä kuuteen lisäävän kloorifenolien kalatoksisuutta 2 - 4 kertaiseksi /8/.

Akuutin ja subakuutin toksisuuden kynnys on tuotantoprosessi- ja vesistökohtainen, kuten jo kappaleessa 3.1 todettiin.

Landner ja Larsson testasivat neljä viikkoa ilmastettujen kloori- ja alkalivaiheen vesien toksisuutta Itämeren leväplanktonille. Kloorivaiheen vesi aiheutti selvän primaarituotannon laskun vielä 100-kertaisena laimennuksena, alkalivaiheen vesi 1000-kertaisena laimennuksena /21/.

Seppovaara ja Numminen /41/ käyttivät koeorganismina viherlevää Ankistrodesmus falcatus ja saivat akuutin toksisuuden kynnysarvoiksi seuraavat pitoisuudet:

- sa-jätevesi 15 % v/v
- si-jätevesi 15 % v/v
- paperitehtaan jätevesi 65 % v/v.

Akuutin ja subakuutin toksisuuden kynnysarvoja kaloille ovat esittäneet useat tutkijat. Leachin ja Thakoren mukaan kaloille stressiä aiheuttamaton myrkkypitoisuus on 0,1 - 0,2 · LC 50 (96 h), mikä hartsihappojen ja rasvahappojen osalta merkitsee 0,02 - 0,2 mg/l pitoisuuksia /28/.

Waldenin ja Howardin mukaan raja, jonka alapuolella subletaaleja stressivaikutuksia kaloissa ei havaita, on 0,05 - 0,1 · LC 50 (96 h) staattisella kalatestillä saatuna /72/.

Seppovaaran mukaan kloorausvaiheen jätevesi tappaa kirjolohet vielä 150-kertaisena laimennuksena /58/. Hänen ehdotuksensa akuutin ja subletaalin toksisuuden kynnysarvoksi ("safety limit") on valkaisimojätevesien vähintään 500-kertainen laimennus.

3.32 P i t k ä a i k a i s v a i k u t u s

Osa selluteollisuuden jätevesien yhdisteistä on hitaasti hajoavia ja/tai elävään kudokseen rikastuvia. Tällaisia ovat jo akuutista toksisuudestaan tunnetut hartsihapot johdannaisineen, klooratut ligniinit ja fenolit /8, 10/ sekä ftaalihapon esterit /1 h, i/, jotka kaikki rikastuvat kaloihin.

Riittävinä pitoisuuksina rikastuneet yhdisteet pilaavat kalan hajun ja maun /34, 76/. Rikastuminen voi tapahtua jo erittäin pienistä pitoituuksista /1 h, 71/.

Oikari et al. tutkivat hartsi- ja rasvahappojen pitoksuuksia ja akkumuloitumista kaloihin (Salmo gairdneri) Kaukas Oy:n tehtaiden alapuolisella vesialueella /71/. Kalat sijoitettiin 2 - 10 vrk ajaksi sumppuihin eri etäisyyksillä purkuviemäristä. Kirjolohen sappinesteessä voitiin todeta hartsihapporikastumia vielä 6 km etäisyydellä tehtaista. Akkumuloitumiskertoimet hartsihapoille tehtaan läheisyydessä olivat veriplasmassa 40 - 60 ja sappinesteessä 70 - 130. Purkuviemärin läheltä pyydystetyissä ahvenissa voitiin samaten mitata huomattavasti korkeampia hartsihappopitoisuuksia kuin ympäröivässä vedessä.

Huomattava pitkäaikaismyrkyllisyyden lähde on valkaisimo. Sekä kloori- että alkalivaiheen klooratut yhdisteet rikastuvat kaloihin /1 d, 1 h, 22/ ja aiheuttavat mutaatioita /4, 35/.

Paasivirta et al. /1 h/ löysivät Päijänteen kaloista taulukon 8 mukaisia kloorifenolimääriä.

Taulukko 8. Kloorifenoleiden keskimääräisiä pitoisuuksia (mg/kg tuorepainoa) Päijänteen ravintoketjuissa v. 1973.

Species	Area	N	2,4,6-trichloro-		Pentachloro-	
			M	D	M	D
Mussel Anodonta	Tehinselkä (6)	8	0.0049	0.0108	0.0071	0.0146
Perch	Judinsalon- selkä (5)	5	0.000	-	0.0108	0.0065
Bream	Tiirinselkä (4)	9	0.0024	0.0050	0.0064	0.0022
Bream	Tehinselkä (6)	10	0.0015	0.0015	0.0020	0.0019

Tiirinselkä on sellu- ja paperitehtaan lähialuetta, muut pisteet, erityisesti Tehinselkä, puhdasta vesialuetta. Paasivirta raportoi myöhemmissä tutkimuksissa kaloista löydetyn myös 2,6-dikloorifenolia, tetraklooriguajakolia ja tetrakloorikatekolia, joiden pitoisuudet vaihtelivat 0,7 - 3,3 ppm kalan rasvassa ja joita esiintyy useiden ppb:ien pitoisuuksina tuoreessa lihaksessa /10/.

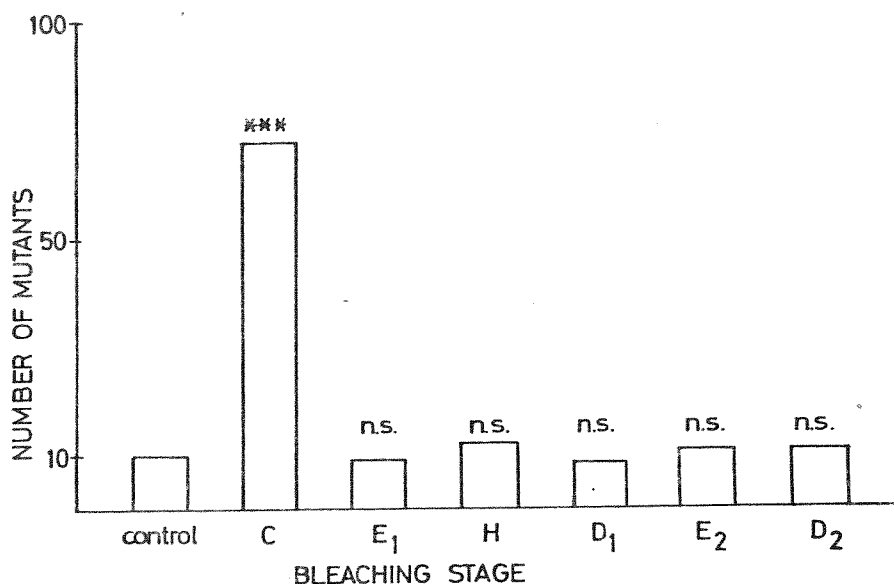
Myrkkyyasiain neuvottelukunnan raportin mukaan klooratut fenolit ja fenolaatit kulkeutuvat helposti ihon ja ruoansulatuskanavan seinämien läpi /8/. Biologinen puoliintumisaika on saman lähteen mukaan lyhyt, joitain kymmeniä tunteja.

Seppovaara ja Hattula /22/ merkitsivät ^{36}Cl :lla laboratoriovalkaisun C- ja E-vaiheen jätevesien klooratut yhdisteet ja tutkivat ^{36}Cl :n akkumuloitumista kotiloihin (Planorbarius) ja miljoonakaloihin (Lebister reticulatus) malliekosysteemissä. Akkumulointikertoimet olivat melko alhaisia: C-vaiheen vesistä 10 kalan lihalle ja kotiloille, 20 maksalle, E-vaiheen vesistä 9 kalan lihalle ja kotiloille, 14 kalan maksalle.

^{36}Cl :n biologinen puoliintumisaika C-vaiheen jätevesissä pidetyille kaloille oli n. 3 vrk, kotiloille n. 2 vrk. E-vaiheen vesissä pidetyillä kaloilla ja kotiloilla $T_{1/2}$ biol. oli n. 5 vrk.

Norrström /11/ kuvailee Landnerin kalatestejä, joissa 1/40 laimennettuun kloorivaiheen veteen pantujen lohien maksan rasvaan rikastui kahdessa viikossa trikloorifenolia ja triklooriguajakolia, 15 - 20 μg kumpaakin rasvagrammaa kohden. Tämä taso säilyi altistuksen ajan. Altistuksen päättyessä klooratut yhdisteet hävisivät n. kolmessa viikossa.

Ander et al. /4/ osoittivat Amesin testillä (ks. /36/) kuuden eri sa-sellutehtaan valkaisimon kloorivaiheen jätevesien selvän mutageenisuuden (kuva 5).



Kuva 5. Kuuden konsentroimattoman valkaisujätevesinäytteen salmonella typhimurium TA 1535-kannalle aiheuttamien mutaatioiden määrä ilman metabolista aktivaatiota

"Ilman metabolista aktivaatioita tarkoittaa, ettei testissä käytetty nisäkkäiden detoksikaatiosysteemiä simuloivaa rotan maksan mikrosomifraktiota. Mikäli mikrosomifraktiota lisättiin testialustaan, mutageenisuus hävisi.

Bjørseth et al. /37/ testasivat Amesin testillä si- ja sa-sellutehtaan valkaisimon jätevesiä. Tulokset on esitetty taulukoissa 9 ja 10. Taulukon 10 näytteet konsentroitiin 400-kertaisesti.

Taulukon 9 mukaan esivalkaisun jätevedet sa-tehtaalla olivat mutageenisempia kuin si-tehtaalla. Sa-kloorausvaiheen jätevedet olivat bakteereille akuuttitoksisia, ja huomattava mutageenisuus saatiin esiin vasta 5-kertaisesti laimentusta näytteestä.

Höglund et al. /35/ testasivat Amesin testillä integroidun sa-sellutehtaan kloorivaiheen jäteveden ja tehtaan kokonaisjäteveden mutageenisuutta. Kloorausvaiheen jätevesi oli selvästi mutageeninen kannalle TA 100. Kokonaisjätevesi ei ollut mutageenista, mutta siitä uuttamalla tehty konsentraatti (80 x) oli lievästi mutageeninen.

Taulukko 9. Valkaisimon konsentroimattomien osajätevesien mutageenisuus salmonella-kannoille TA 98 ja TA 100 (spontaanien mutaatioiden määrät vähennetty).

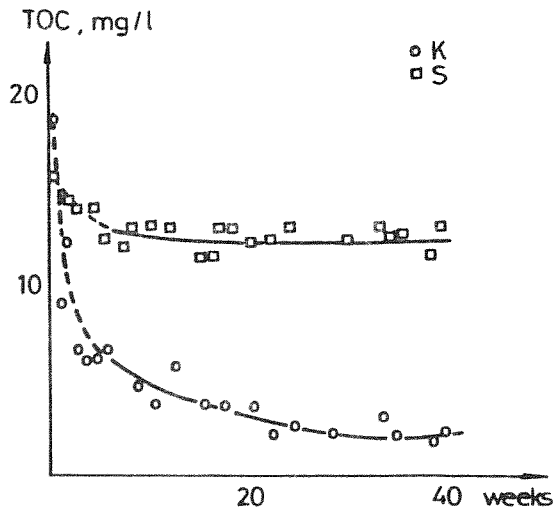
Sample	Livermicrosomes added	Number of mutants pr. plate mean of five plates	
		TA 98	TA 100
Sulphite plant:			
1st Chlorination stage	+	2	19
	÷	5	36***
2nd Chlorination stage	+	6	20
	÷	13*	21*
Alkaline stage	+	0	0
	÷	0	0
1st Sewage stage	+	1	0
(2nd chlorination, alkaline hypochlorite)	÷	2	5
2nd Sewage stage	+	0	0
(1st chlorination, SO ₂ stage)	÷	0	27
Sulphate plant:			
1st Chlorination stage	+	8	20
	÷	16***	43***
2nd Chlorination stage	+	2	8
	÷	18***	35***
Alkaline stage	+	0	0
	÷	0	35*
Hypochlorite stage	+	0	14
	÷	13*	67***

Taulukko 10. Valkaisimon osajätevesien eetteriin uutetun fraktion mutageenisuus salmonella-kannoille TA 98 ja TA 100 (spontaanien mutaatioiden määrät vähennetty).

Samples	Livermicrosomes added	Number of mutants pr. plate mean of five plates	
		TA 98	TA 100
Sulphite plant:			
1st Chlorination stage	+	0	517***
	÷	83***	713***
2nd Chlorination	+	47***	1360***
	÷	69***	1344***
Alkaline stage	+	0	0
	÷	0	4
1st Sewage stage	+	56***	1247***
(2nd chlorination, alkaline hypochlorite)	÷	145***	1746***
2nd Sewage stage	+	19	85**
(1st chlorination, SO ₂ stage)	÷	89***	175***
Sulphate plant:			
1st Chlorination	+	143***	450**
	÷	100***	0
2nd Chlorination	+	60***	154***
	÷	130***	474***
Alkaline stage	+	0	42***
	÷	0	126***
Hypochlorite stage	+	0	183***
	÷	0	734***

Selluteollisuuden jätevesien mutageenisuutta voidaan pitää merkittävänä toksisuustekijänä, koska mutageeniset yhdisteet ovat hitaasti hajoavia, kulkeutuvat laajoille vesistöalueille ja akkumuloituvat elävään kudokseen. Vaikka detoksikaatio havaintojen mukaan tapahtuu nopeasti, voi altistuminen johtaa muutoksiin, jotka ilmenevät vasta vuosien tai vuosikymmenien kuluttua /19/.

Bouveng ja Solyom /59/ seurasivat sa- ja si-sellutehtaan jätevesien liukoisen ligniinin biohajoavuutta malliekosysteemissä (kuva 6).



Kuva 6. Liukoisen orgaanisen hiilen vähenemä malliekosysteemissä. K = sa-tehtaan vesi, S = si-tehtaan vesi.

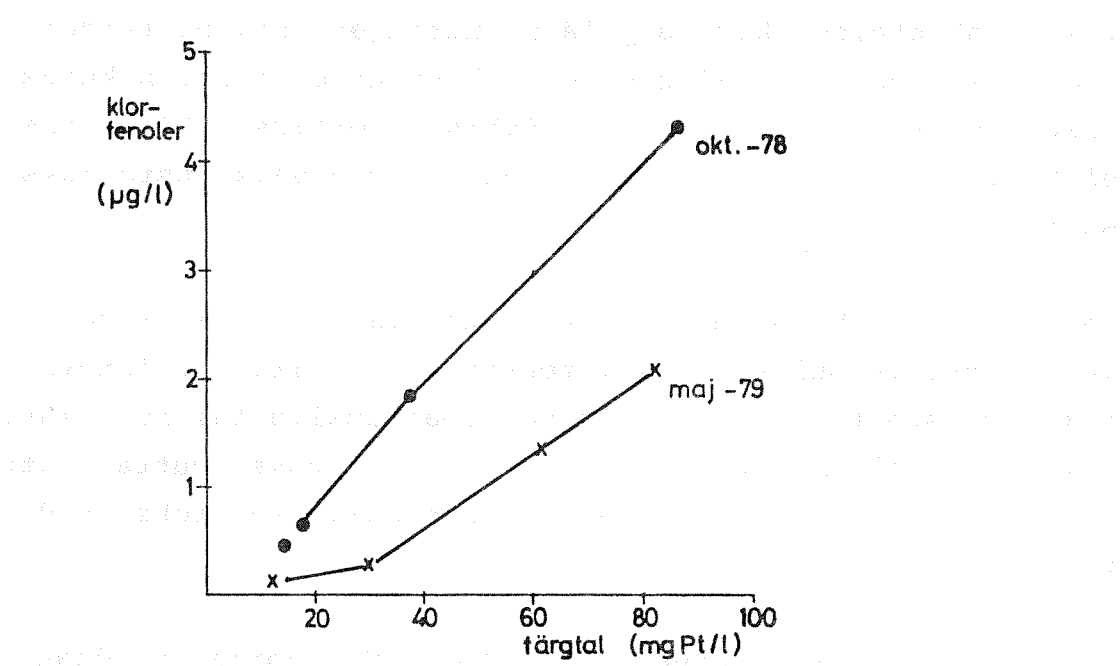
Kuusta käsittelevän Ca-sulfiittitehtaan liukoiset ligniiniyhdisteet olivat huomattavasti pysyvämpiä kuin sa-tehtaan vastaavat yhdisteet. Akuuttia toksisuutta Daphnioille ei ollut kummassakaan vedessä koetta edeltävän kolmen viikon ilmastusstabiloinnin jälkeen.

4. TOKSISUUDEN SUHDE KUORMITUS- PARAMETREIHIN

Selluteollisuuden jätevesien akuutti toksisuus ei korreloi BOD:n tai orgaanisen hiilen kokonaismäärän (TOC) kanssa /72/.

Toksisuus/hajoamistietoa vesiliukoisen jätteen laadusta voidaan kuitenkin saada määrittämällä sen BOD/TOC, BOD/COD ja COD/TOC suhde. BHK-määrittäminen tulee tällöin tehdä mieluiten pitkäaikaisseurantana reaktionopeusvakion ja lopullisen BHK:n selvittämiseksi /1, ss. 555-560/.

Valkaisimovesien akuutisti ja kroonisesti toksisten kloorifenolien pitoisuus vesistössä korreloi Pt-standardin mukaan annettuun värilukuun (kuva 7).



Kuva 7. Veden värin ja kloorifenolipitoisuuden välinen riippuvuus kahdella eri mittauksella/70/.

Selluteollisuuden jätevesien tehdaskohtaisesta vaihtelusta johtuen havaitut korrelaatiot eivät todennäköisimmin ole yleispäteviä.

Selluteollisuuden jätevesien väri on voimakkaasti pH:sta riippuvainen. Alhaisessa pH:ssa värillisyyys vähenee, mutta kalatoksisuus voi kasvaa kohdassa 3.31 mainitulla tavalla.

5. TOKSISUUDEN VÄHENTÄMISMAHDOLLISUUDET

5.1 SISÄISET TOIMENPITEET

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien toksisuutta vähentäviä sisäisiä toimenpiteitä ovat mm. veden kierrätys, saostus, suodatus, ilmastus ja höyrystrippaus, kemikaalien talteenotto, haihdutus ja poltto /76/.

Yksityiskohtainen kuvaus yllä mainittujen toimenpiteiden suoritustavasta ja vaikutuksesta konventionaalisiin kuormitusparametreihin on esitetty SSVL:n raportissa /57/, jossa ei kuitenkaan ole seurattu toimenpiteiden vaikutusta toksisuuteen.

Seppovaara ja Hynninen /76/ käsittelivät pilot-mittakaavan laitteistolla sulfaattisellutehtaan lauhteita. Haihtuvat rikkiyhdisteet stripattiin joko ilmastamalla tai höyrykäsittelyllä. Molemmat menetelmät vähensivät toksisuutta, mutta höyrystrippaus oli tehokkaampi subletaalin kalatoksisuuden poistamiseen.

Lauhteiden ja jäteliemen aiheuttamaa BOD-kuormaa voidaan vähentää mikrobiologisesti rinnakkaistuotannolla /5, 78/. Rinnakkaistuotantoprosessien edellytyksenä on riittävä toksisuuden poisto.

Valkaisimojen merkitys kokonais- ja toksisuuskuormittajana on lisääntynyt sitä mukaan kuin kuorimoon, massan pesuun ja lajitteluun sekä ylivuotojen ehkäisyyn kohdistuvia toimenpiteitä on toteutettu /3, 9, 11/. Norrström /11/ esittää

erilaisia teoreettisia vaihtoehtoja valkaisimon vesikierron sulkemiseksi. Käytännössä korroosio-ongelmat rajoittavat tätä menettelyä. Norrström esittää myös värin, klooriyhdisteiden ja akuuttitoksisten valkaisimojätteiden rikastamista joninvaihtajaan, eluointia pieneen tilavuuteen ja polttoa. Mahdollisia ratkaisuja ovat myös keittoajan pidentäminen ja valkaisukemikaalien ja -sekvenssien vaihtaminen.

Laboratoriokokeissa Pfister ja Sjöström vertailivat CEH ja OCE valkaisuprosessien jäteveden toksisuutta Daphnia magnalle. Kummassakin prosessissa kloorausvaiheen jätevesi oli toksisinta /55/. OCE jätevesien toksisuus oli alhaisempi kuin CEH jätevesien.

Carpenter et al. /51/ vertailivat laboratoriomittakaavan kokeissa konventionaalisia CEH ja CEHDED valkaisusekvenssejä OCEDED, OCED, COD, CODED ja D/COD sekvensseihin. Valkaistavana oli havu- ja lehtipuu sa-sellua sekä havupuu si-sellua. Toksisuutta ei mitattu, mutta happivalkaisusekvenssien jätevesissä värireduktio oli 9 - 86 % konventionaalisiin sekvensseihin verrattuna.

Huomattava värireduktio saavutetaan esivalkaisussa korvaamalla kloori klooridioksidilla /48/. Mänty sa-sellun valkaisussa värireduktio on n. 50 %, koivu sa-sellun valkaisussa 20 %. Kloorin korvaaminen osittain tai kokonaan ClO_2 :lla vähentää huomattavasti jäteveden orgaanisen kloorin määrää. Mäntysellun klooriesivalkaisussa syntyi huomattavasti enemmän orgaanisesti sidottua klooria (11 - 16 % w/w) kuin koivusellun valkaisussa (7 %); klooridioksidia käytettäessä määrät olivat kummallekin puulajille alhaiset ja yhtä suuret (n. 2 %) /48/.

5.2 ULKOISET TOIMENPITEET

5.21 Biologinen puhdistus

Sellu- ja paperiteollisuuden yleisimmin käyttämät biologiset puhdistusprosessit ovat ilmastettu lammikko ja aktiiviliete-prosessi. Näiden sekä muiden biologisten prosessien ominaisuuksia ja mahdollisuuksia sellujätevesien puhdistuksessa on kuvattu lähemmin TESI 4 raportissa /3/.

Toksisuuden tehokas väheneminen biologisissa puhdistusprosesseissa on osoitettu laboratorio-, pilot- ja täysmitta-kaavan laitoksilla.

Itävaltalaisen kuusta käsittelevän sulfiittitehtaan valkaisimon jätevesi, LC 50 96 h 32 % (v/v), ei aktiivilieteprosessin jälkeen aiheuttanut akuutteja myrkytysoireita kaloissa (Trutta iridea). Vesi käsiteltiin laboratoriolaitteistossa, jonka tilavuuskuorma oli $0,5 \text{ kg BHK}_5/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ /53/.

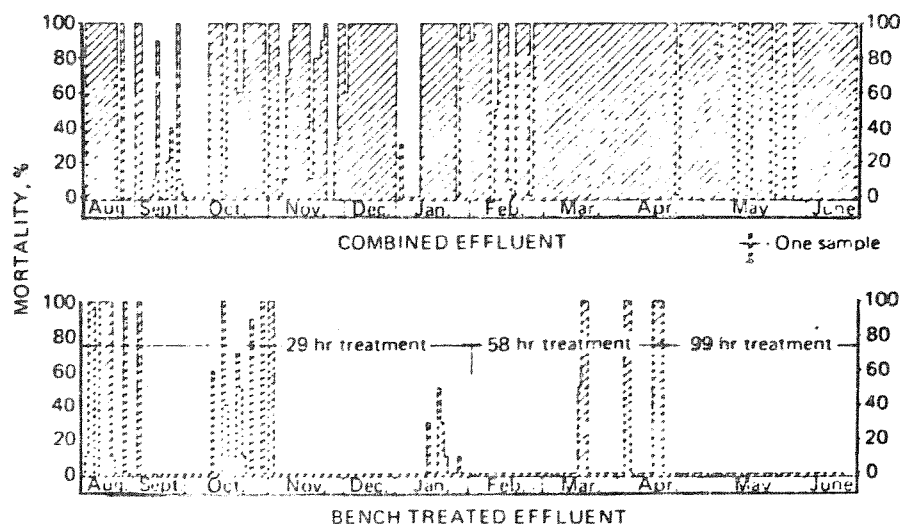
Jank et al. /50/ vertailivat yksi- ja kaksivaiheisen pilot-aktiivilietelaitoksen toimintaa kalatoksisuuden vähentäjänä sa-sellutehtaan valkaisimon jätevesistä. Käsittelemättömän valkaisimon jäteveden LC 50 (96 h) läpivirtaustestissä vaihteli 6,6 - 16,7 % (v/v). Yksivaiheisessa prosessissa käsitellyn jäteveden toksisuus LC 50 (96 h) arvona ilmaistuna oli 13,5 - 39 % (v/v), kaksivaiheisessa prosessissa käsitellyn jäteveden toksisuus oli 26 - 65 % (v/v). Hydraulinen viipymä ja tilavuuskuorma olivat yksivaiheisessa prosessissa 5,5 h ja $0,7 \text{ kg BHK}_5/\text{m}^3 \cdot \text{vrk}$, kaksivaiheisessa 1,4/1,4 h ja $3,2/1,0 \text{ kg BHK}_5/\text{m}^3 \cdot \text{vrk}$. Jäteveden pH säädettiin 7,0:ksi ja BHK:N:P-suhde 100:5:1:ksi ennen käsittelyä. Havupuuta käsiteltäessä jätevesi oli huomattavasti toksisempaa ja toksisuuden poisto vähäisempää kuin lehtipuujätevesi.

Sama havainto tehtiin suomalaisessa tutkimuksessa, jossa valkaisimon alkalivaiheen suodosvesiä puhdistettiin pilotmittakaavan laittein /62/. Biosuodin poisti lehtipuujuaksojen aikana 0 - 30 % orgaanisesti sidotusta kloorista, 2-vaiheinen aktiivilieteprosessi poisti vastaavasti 0 - 17 %. Havupuujuaksojen aikana orgaanisen kloorin vähenemää ei havaittu. Biologisia toksisuustestejä ei alustavassa raportissa mainita.

Lee et al. /61/ inkuboivat valkaisimon jätevettä valossa levien läsnäollessa. Valkaisimovesien väri väheni keskimäärin 61 % kahden kuukauden inkubointiajalla. Levättö-
mässä kontrollissa värin vähenemä oli valossa n. 20 %. Värinpoisto oli nopeinta 15 ensimmäisen vuorokauden aikana hidastuen sen jälkeen huomattavasti. Työssä ei mitattu toksisuutta.

Valkaisimovesien puhdistuksen merkitystä kuvaanee Lydenin ja Landnerin Pohjanlahdella tekemä levätutkimus /70/. Tehdas, joka kuormittaa tutkittua vesialuetta, puhdistaa muut jätevesijakeet, mutta laskee kloorausvaiheen jätevedet suoraan mereen /70/. Levätoksisuus ja akuutti toksisuus pohjaeläimille ulottui laajalle alueelle. Kloorifenolien määrä vesifaasissa oli selvästi havaittava vielä 15 km tehtaalta.

Rogers et al. /34/ käsittelivät laboratoriomittakaavan ilmastetussa lammikossa sa-sellutehtaan jätevettä, jonka kokonaismäärästä 45 % oli ilmastetussa lammikossa käsiteltyä valkaisimon jätevettä ja loput 55 % käsittelemätöntä jätevettä. Laboratorioilmastuksen ajat olivat 29, 58 ja 99 tuntia. Tehtaan kokoomavesi oli 96 h staattisessa kalatestissä tappavan myrkyllistä kaloille. Biologinen puhdistus laboratoriossa vähensi huomattavasti jäteveden toksisuutta (kuva 8).



Kuva 8. Laboratoriossa tehdyn biologisen puhdistuksen vaikutus 65-prosenttisen jäteveden akuuttiin toksisuuteen.

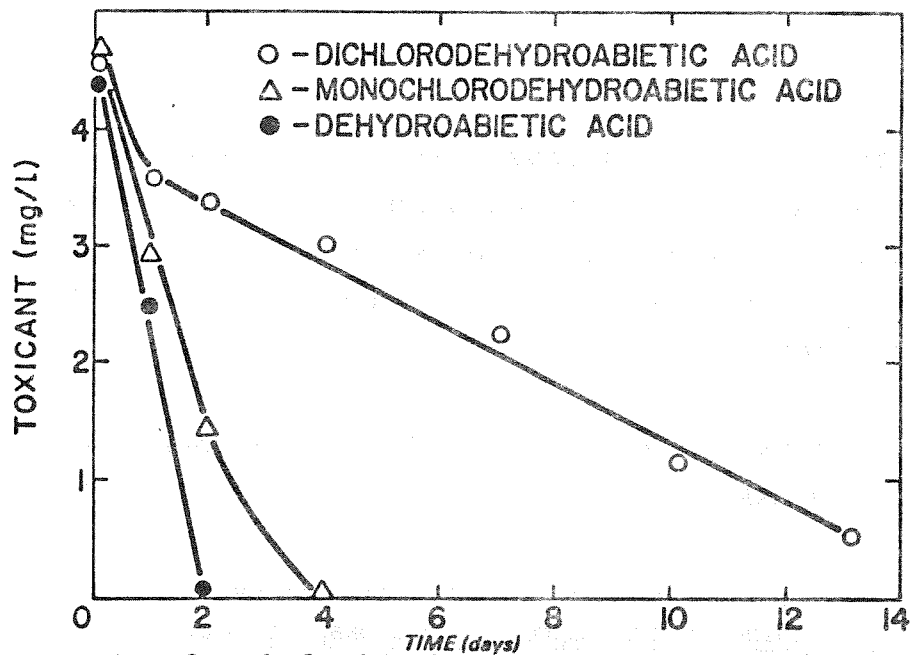
Kalliola /47/ tutki kuusta käsittelevien kuorimoiden jäteveden puhdistusta pilot-mittakaavan pitkäilmastusaktiivilietelaitteistolla. Tutkimuksessa ei mitattu toksisuutta, mutta todetut ongelmat - lietteen paisunta, kiintoainekato ja runsas vaahtoaminen - viittaavat voimakkaaseen myrkkyyvaikutukseen.

Leach et al. /27/ mittasivat sa-selluteollisuuden jätevesien toksisten yhdisteiden spesifisiä hajoamisnopeuksia laboratoriossa panoskokein. Hajottajina toimivat valakaisujätevesille adaptoidun aktiivilietteen mikrobit. Kontrollina toimivat samanlaiset aktiiviliettepanokset, joissa mikrobien aktiivisuus eliminoitiin antibiootein (100 IV/ml penisilliiniä + 100 IV/ml streptomysiiniä). Tutkittavia myrkkyjä lisättiin 0, 14 ja 21 päivän kohdalla kokeen alusta. Havaitut hajoamisnopeudet on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Hartsihappojen hajoaminen biologisessa puhdistuksessa.

Compound	Specific Degradation Rate	
	(µg/mg biomass/day)	
	Range	Average
Dehydroabiatic acid	—	18.0
Pimaric acid	5.4–16.6	10.5
Tetrachloroguaiacol*	4.1–16.3	8.4*
Pimarol	4.0–12.2	7.0
Monochloro-dehydroabiatic acid	1.3– 9.4	4.7
Dichloro-dehydroabiatic acid	0.4– 3.6	1.7
Trichloroguaiacol	0.5– 1.1	0.8

*after adaptation of microorganisms.



Kuva 9. Dehydroabiетиinihapon, monokloori- ja diklooriabiетиinihapon biologinen hajoaminen.

Kokeissa ilmeni kuvan 9 mukainen orgaanisesti sidotun kloorin määrän ja hajoamisnopeuden välinen riippuvuus dehydroabiетиinihapolla. Toksisuus väheni myös kontrolleissa, joihin oli lisätty antibiootteja (kuva 10).

Kuva 10. pH:n vaikutus kloorausvaiheen jätevesien sisältämien myrkyllisten aineiden pysyvyyteen steriileissä olosuhteissa.

Source	Initial Toxicity LT50 (h)	Toxicity (LT50;h) after 6 days aeration		
		pH 3	pH 7	pH 9
Kraft Mill A	>4.8 <7.2	<20.1	>96	not toxic
Kraft Mill B	7.9	18.3	not toxic	not toxic
Kraft Mill C	5.7	11.7	93	not toxic
Kraft Mill D	1.2	4.3	21.3	45.3
Kraft Mill E	4.9	16.1	not toxic	not toxic
Kraft Mill F	<9.1	<14.5	not toxic	not toxic
Kraft Mill G	3.3	7.8	not toxic	not toxic
Sulphite Mill H	3	13	13	13
Sulphite Mill I	11	<48	not toxic	>96
Sulphite Mill J	0.8	7	69	45

Not toxic: all fish survived for 96h.

Sulfaattisellutehtaan jätevesissä ei-biologinen toksisuuden poisto tapahtui alkalisisessa ympäristössä 6 vuorokauden ilmastuksella. Sulfiittijätevesi säilytti toksisuuttaan vastaavana aikana. Tämän kokeen tulosten mukaan olisi samantekevää, onko mikrobeja läsnä vai ei, pelkkä ilmastus riittää toksisuuden poistoon, mikäli pH säädetään alkaliseksi. Tuloksia pitää kuitenkin tulkita huomioiden se seikka, että käytetyt antibiootit sellaisina pitoisuuksina kuin niitä kokeessa lisättiin aktiivilietteeseen adsorboituvat

ja inaktivoituvat kokeen kuluessa siten, että mikrobien aktiivisuus palautuu. Lisäksi on huomattava, että pitkä koeaika mahdollistaa antibioottiresistenttien mikrobikantojen rikastumisen koeastioihin. Kumpaakaan tekijää ei kontrolloitu kokeissa.

Leach et al. tekevät pitkälle meneviä johtopäätöksiä kokeen perusteella (taulukko 12).

Taulukko 12. Ilmastusaltaan ja aktiivilietelaitoksen arvioitujen hartsihappojen poistokapasiteetit.

Toxic Compound	Estimated Peak Level in Whole Mill Effluent Influent to bio-system (mg/l)	5-Day Retention Aerated Lagoon			6-hr Retention Activated Sludge		
		Estimated Load to Lagoon (mg/l/day)	Estimated Removal Capacity* (mg/l/day)	Removal Capacity	Estimated Load to System (mg/l/day)	Estimated Removal Capacity (mg/l/day)	Removal Capacity
Dehydroabietic acid	3	0.6	3.6	surplus	12	54	surplus
Pimaric acid	1.4	0.28	2.1	surplus	5.7	31.2	surplus
Tetrachloroguaiacol	0.3	0.06	1.68	surplus	1.2	25.2	surplus
Monochloro-dehydroabietic acid	0.6	0.12	0.94	surplus	2.4	14.1	surplus
Dichlorodehydroabietic acid	1.1	0.22	0.34	marginal	4.4	5.1	marginal
Trichloroguaiacol	0.4	0.08	0.16	marginal	1.6	2.4	marginal

*Assuming a mixed liquor suspended solids level of 200 mg/l and complete mixing.

**Assuming a mixed liquor suspended solids level of 3000 mg/l.

Arvion paikkansapitävyys käytännön olosuhteissa on numerotietojen suhteen kyseenalainen.

Easty et al. /65/ seurasivat eri puolilla Yhdysvaltoja sijaitsevien 15 sellutehtaan jätevesien käsittelylaitoksen kapasiteettia vähentää toksisuutta. Ilmastettuja lammikoita oli seitsemän, aktiivilietelaitoksia kaksi ja happi-ilmastettuja aktiivilietelaitoksia kaksi. Muut laitokset olivat fysikaalisia (3 kpl) tai kemiallisia (1 kpl). Biologisia toksisuustestejä ei tehty. Arviot toksisuuden vähenemisestä perustuivat kemialliseen analyysiin, jossa määritettiin joukko tyydyttymättömiä rasvahappoja, hartsihappoja, kloorattuja hartsihappoja ja rasvahappoja, kloorattuja fenoleja sekä kloroformi. Tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Sulfaatti- ja sulfiittiselutehtaiden jätevesien biologisen puhdistuksen tuloksia.

III. Waste treatment summary—kraft mills with biological treatment

Mill	Treatment ^a	Fatty and resin acids			Bleach toxicants			BOD		
		Raw, ppm	Final, ppm	Removal, %	Raw, ppm	Final, ppm	Removal, %	Raw, ppm	Final, ppm	Removal, %
4	Oxygen-activated sludge	24.8	8.5	66	1.04	0.43	59	574	60	90
5 ^b	Oxygen-activated sludge	7.9	1.8	77	—	Unbleached	—	237	34	86
8	Air-activated sludge	9.3	0.2	98	0.09	None	~100	240	14	94
9	Lagoon	28.7	9.0	69	—	Unbleached	—	305	65	79
11	Lagoon	6.8	0.2	97	1.07	0.06	94	283	35	88
12	Air-activated sludge	0.73	None	~100	0.62	None	~100	345	8	98
13	Lagoon	1.62	None	~100	0.20	None	~100	212	10	95
14	Lagoon	5.7	0.1	98	—	Unbleached	—	473	33	93
15 ^b	Lagoon	16.5	3.11	81	1.81	0.44	73	345	45	87

^aAll systems included primary clarifiers.^bRaw samples not submitted. Calculations are based on the primary effluent.

V. Waste treatment summary—sulfite mills

Mill	Treatment	Fatty and resin acids			BOD		
		To sec., ppm	Final, ppm	Removal, %	To sec., ppm	Final, ppm	Removal, %
7	Air-activated sludge	1.75	0.29	83	1790	67	96
10	Lagoon	1.58	0.05	97	168	34	80

Happiaktiivilieteprosessi osoittautui heikommaksi toksisten yhdisteiden vähentäjäksi. Yhdysvaltain eteläosassa toimiva tehdas numero 9 tuottaa myös puolikemiallista massaa. Ilmastettu lammikko toimi tehtaalla huonosti. Tarkastelun alaisissa sulfaattitehtaissa aktiivilietelaitos ja ilmastettu lammikko toimivat yhtä hyvin. Sulfiittitehtaiden vertailussa ilmastettu lammikko vähensi tehokkaammin toksisia yhdisteitä kuin aktiivilietelaitos. Sulfiittitehtaiden jätevesissä kloorattuja orgaanisia yhdisteitä oli erittäin pieninä pitoisuuksina. Kloroformi väheni 88 - 98 %:sti kaikilla laitoksilla; osa kloroformista ilmeisesti haihtui.

Hrutfiord et al. /66/ tutkivat kahden sa-sellutehtaan ilmastettuihin lammikoihin tulevaa ja sieltä lähtevää jätevettä. Terpeenialkoholien, rasvahappojen, hartsihappojen, terpeenien ja fenolien poisto lammikossa oli 80 - 85 %. Terpeeniketoneja ja muurahaishappoa muodostui lisää ilmastetussa lammikossa. Toksisuustestejä ei työssä tehty.

Aktiivilieteprosessin ja biosuotimen hyvä kilpailukyky ilmastetun lammikon kanssa toksisuuden vähentäjänä merkitsee sitä, että akuuttitoksiset yhdisteet vähenevät biologisessa prosessissa nopeasti, so. muutaman tunnin käsittelyajalla.

Vähentämisen syynä voi, osittaisen tai täydellisen biologisen hajoamisen ohella, olla mm. strippaus, hydrolyysi, kemiallinen hapetus, absorptio, adsorptio tai poistuminen vaahdon tai saostuman mukana /33/. Jäteveden pH:lla on keskeinen merkitys toksisuuden /33/ ja ehkä myös mutageenisuuden /4/ vähentämisessä.

Waldenin ja Howardin mukaan /72/ toksisuuden vähentäminen ilmastetuissa lammikoissa ja aktiivilietelaitoksissa tapahtuu käytännössä vain n. 50 - 85 % käyntiajasta. Häiriöiden syinä pidetään mm. kemikaalipäästöjä, puutteellista ravinne- ja pH-kontrollia, huonoa sekoitusta ja riittämätöntä ilmastusta /73/. Syynä voi olla myös poikkeuksellisen suuri toksisuus, joka inhiboi aktiivilietteen. Käytetty puulaji ja sen tuoreus vaikuttavat aiemmin esitetyllä tavalla toksisuuteen. Kanadalaisten tutkijoiden mukaan /63/ prosessin huolellisella valvonnalla ja ohjauksella voidaan päästä toksisuuden vähentämiseen yli 90 % käyntiajasta.

5.22 Muut menetelmät

Toksisuuden vähentämiseen selluteollisuuden jätevesistä voidaan käyttää fysikaalisia ja kemiallisia menetelmiä, niiden keskinäisiä yhdistelmiä tai niiden ja biologisten puhdistusprosessien yhdistelmiä.

Kahdassa 5.21 kuvatun tutkimuksen yhteydessä Easty et al. /65/ seurasivat täysmittakaavan käänteisosmoosilaitoksen, kahden pilot-ultrasuodatuslaitoksen ja täysmittakaavan kalkkisaostuslaitoksen toksisuuden vähentämiskapasiteettia. Käänteisosmoosilaitos poisti tehokkaasti semikemiallisen sellutehtaan jätevedestä hartsi- ja rasvahapot (taulukko 13). Kalkkisaostus eliminoi 78 % hartsi- ja rasvahapoista. Alumiinisaostus happiaktiivilietelaitoksen (tehdas no 5) ja ilmastetun lammikon (no 15) jälkeen eliminoi jäännöshartsi- ja rasvahapot täysin (taulukko 14).

Ultrasuodatuksen kykyä hartsi- ja rasvahappojen poistoon ei tutkittu. Klooratut orgaaniset yhdisteet vähenivät ultrasuodatuksessa sijainniltaan ja prosesseiltaan samanaisten sa-sellutehtaiden jätevesistä 37 %:sti ja 82 %:sti. Parempi puhdistustulos saatiin Zr/Si-oksidihydraattimembraanilla. Tehtaan no 2 käyttämä membraani oli synteettistä polymeeriä.

Taulukko 14. Saostus- ja suodatusmenetelmillä saatuja jätevesien puhdistustuloksia.

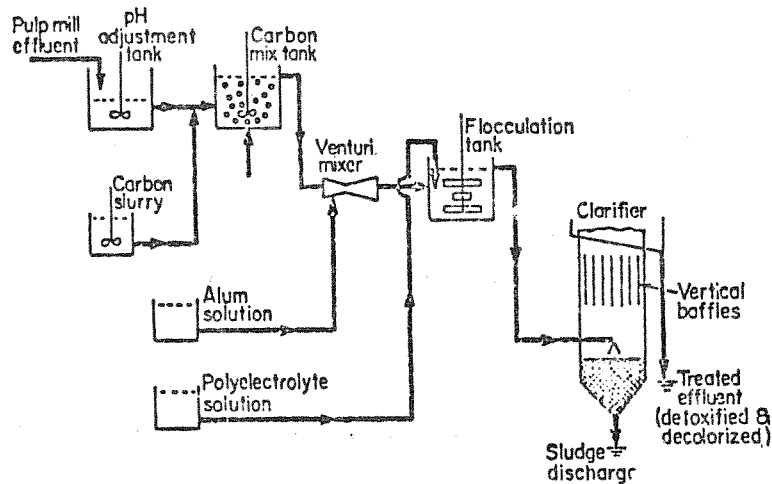
VI. Waste treatment summary—precipitation processes

Mill	Treatment	Fatty and resin acids			BOD		
		Before, ppm	After, ppm	Removal, %	Before, ppm	After, ppm	Removal, %
5	Alum treatment	1.8	None	~100	34	7.2	79
6	Lime color removal and recarbonation	30.7	6.9	78	246	168	32
15	Alum treatment	3.11	None	~100	45	6	87

VII. Waste treatment summary—membrane processes

Mill	Treatment	Fatty and resin acids			Bleach toxicants			BOD		
		Before, ppm	After, ppm	Removal, %	Before, ppm	After, ppm	Removal, %	Before, ppm	After, ppm	Removal, %
1	Reverse osmosis and recycle	25.5	0.1	~100	Unbleached			10,640	48	~100
2	Ultrafiltration	Not determined			13.5	8.5	37	Not determined		
3	Ultrafiltration	Not determined			13.4	2.4	82	457	111	76

Mueller et al. /33, 63/ poistivat valkaistua sellua tuottavan tehtaan jätevedestä kaiken toksisuuden, 75 - 90 % väristä ja 20 - 50 % BHK₅:stä kuvassa 11 kaavamaisesti esitetyllä pilot-laitteistolla.

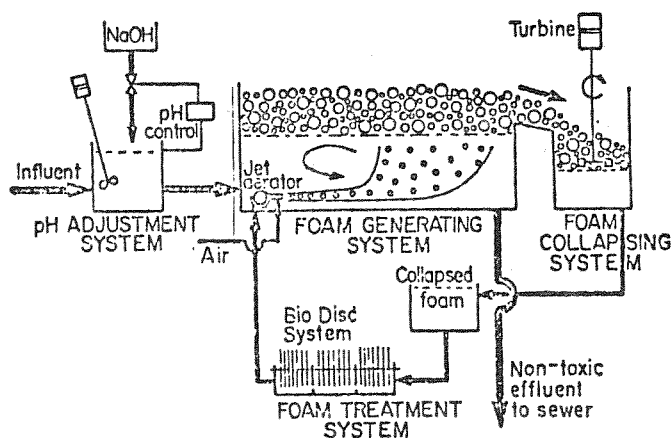


Kuva 11.

Aktiivihiiltä ja alumiinia käyttävä puhdistusprosessi.

Tässä - kuten muissakin saostusmenetelmissä - ongelma siirretään vesifaasista lieteefaasiin. Aktiivihiilenä voi tekijöiden mukaan käyttää lentotuhkaa (85 %) ja kaupallista aktiivihiiltä (15 %). Artikkeleissa ei kuvata lähemmin käsittelyaikoja, pH:ta tai muita yksityiskohtia.

Toinen fysikaalinen menetelmä, joka myös on kanadalaisten kehittämä, on toksisuuden rikastaminen vaahtoon ja vaahton kuorinta (kuva 12) /33/.



Kuva 12.

Vaahdonerotusmenetelmä.

Menetelmälle on ominaista alkalinen pH, n. 1 tunnin viipymä monivaiheisessa vaahdotusaltaassa, jossa neste/ilma väli-pinnan suuruus on vähintään 30 - 50 m²/litra. 4 - 6 % tulevasta vedestä kerätään vaahtona, joka käsitellään erillisessä bioroottorisysteemissä. Vaahdotus ei poista BHK₅:a. Vaahdotusprosessi on toteutettu pilot-mittakaavassa.

Emde et al. /53/ kokeilivat sulfiittisellutehtaan valkaisimo-veden värinpoistoa kalkki-, rauta (Fe³⁺)- ja alumiinisaostuksella. Pitoisuudella 1g/l Fe³⁺ poisti 98 % väristä ja 79 % KHK:sta, Al³⁺ poisti 20 % väristä ja 5,5 % KHK:sta ja Ca²⁺ poisti 70 % KHK:sta. Ca²⁺-saostuksen värireduktiota ei voitu mitata Pt-standardimenetelmällä koska liuos sameni kauttaaltaan. Saostettujen liuosten toksisuutta ei mitattu.

6. Y H T E E N V E T O

Selluteollisuuden jätevedet sisältävät käsittelemättöminä vaihtelevia määriä akuutisti, subakuutisti ja pitkäaikaisesti vaikuttavia myrkkyjä. Myrkkyvaikutus kohdistuu koko vesiekosysteemiin primaarituotannosta kaloihin.

Merkittävä osa akuutista toksisuudesta aiheutuu käsittelyn eri vaiheissa veteen liuenneista puun uuteaineista. Puulajilla on siten huomattava vaikutus jäteveden toksisuuteen.

Uuteaineiden ja liukoisen ligniinin kloorautuminen valkaisuosimossa muodostaa toisen huomattavan toksisuuslähteen. Tälle jakeelle ovat ominaisia sekä akuutti että krooninen toksisuus.

Kolmantena tekijänä ovat keitto- ja valkaisukemikaalit sekä paperi- ja sahateollisuuden lisäaineet, joista merkittävimpiä ovat limanesto- ja sinistymisestoaineet.

Selvää yhteyttä toksisuuden ja muiden kuormitusparametrien välillä ei ole voitu osoittaa.

Toksisuutta voidaan vähentää tehokkaasti biologisilla puhdistusprosesseilla tai biologiskemiallisilla prosesseilla.

Tehokkaita fysikaalisia poistomenetelmiä ovat käänteisosmoosi ja vaahdotus.

KIRJALLISUUSLUETTELO

[1] Organiska miljögifter i vatten. Nordforsk miljövårdssekretariatet publikation 1976:2. 640 s.

a. Rannerfelt, J., Översikt över processer, källor och utsläpp av organiska svårnedbrytbara ämnen inom cellulosaindustrin. ss. 93-101.

b. Josefsson, B., Björseth, A., Analys av klorerade föreningar i blekeriavloppsvatten. ss. 103-112.

c. Seppovaara, O., Toxiciteten hos blekeriavloppsvatten i finska förhållanden. ss. 113-125.

d. Landner, L., Svårnedbrytbara, toxiska ämnen från pappers- och cellulosaindustrin. ss. 127-150.

e. Laake, M., Biotest med lavere organismer. ss 509-516.

f. Svanger, O. Bioassayteknik med högre organismer. ss. 517-526.

g. Ryssov-Nielsen, H. & Zink-Nielsen, I., Nedbrydelighed - Undersøgelsesmetodik. ss. 527-552.

h. Paasivirta, J., Hattula, M-L., Särkkä, J., Janatuinen, J., Pitkänen, M. & Kurkirinne, T., On the analysis and appearance of the organic chlorine compounds in the lake Päijänne ecosystem. ss. 439-462.

i. Jensen, A.A., Phthalater i miljøet. ss. 463-470.

[2] Toxicitetstester. Nordforsk miljövårdssekretariatet publikation 1978:2. 341 s.

a. Ramel, C., Testning av mutagena och carcinogena effekter av kemikalier. ss. 41-44.

- b. Ormerod, K." Bakterietoksisitetstester i bruk ved NIVA. ss. 65-74.
 - c. Solyom, P., Toxisitetstester med bakterier - praktisk anvendning av tre metoder. ss. 75-84.
 - d. Fevolden, S.E., Møller, M., Ames' mutagenitetstest anvendt på avløppsvann. ss. 85-93.
 - e. Sortkjær, O., Anvendelse af mikrobiellefilm til toxicitetstest. ss. 95-99.
 - f. Järvi, J., Kritisk översikt angående toxicitetstester med fisk. ss. 225-232.
- [3] Kemiallisen puunjalostusteollisuuden jätevesien puhdistuksen mahdollisuudet Suomessa. Tesi 4 raportti. 140 s. SITRA 1980.
- [4] Ander, P., Eriksson, K-E., Kolár, M-C., Kringstad, K., Rannug, U. & Ramel, C. 1977. Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents. Svensk Pappers-tidning 14:454-458.
- [5] Pfister, K., Sjöström, E. 1977. The formation of monosaccharides and aldonic and uronic acids during sulphite cooking. Papperi ja puu 11:711-720.
- [6] Myrkyllisyystestien käyttö vesiensuojelussa. Valvonta-ohje 35 (luonnos). Vesihallitus, 1980.
- [7] Anonyymi, Link between cancer and environment: an expert's view. Civil Engineering - ASCE, Sept. 1979: 79-80.
- [8] Myrkkyasiaain neuvottelukunta 1979. Klooratut fenolit toksikologisena ongelmana. Ympäristö ja terveys, 4:289-294.

- [9] Hardell, H-L., Sousa F.de, 1977. Characterization of spent bleaching liquors. Part 1. Spent liquors from the chlorine and alkali extraction stages in the prebleaching of pine kraft pulp. Svensk Papperstidning 4:110-120.
- [10] Paasivirta, J. 1978. Kloorifenolit - myrkkyjä, ehkä ympäristömyrkkyjä. Kemia-Kemi 9:367-370.
- [11] Norrström, H. 1978. Blekeriets miljövårdsproblem. Svensk Papperstidning 5:146-149.
- [12] Keith, L.H. & Telliard, W.A. 1979. Priority pollutants. I - A perspective view. Environmental Science & Technology 13. 4:416-423.
- [13] Hushow, J.M., Clerman, R.J. & Wagner, B.O. 1979. Tiered testing for chemical hazard assessment. Environmental Science & Technology 13. 10:1202-1207.
- [14] Anonyymi, Tracking toxics. Environmental Science & Technology 1979 13, 7:776-777.
- [15] Seppovaara, O. 1978. Näkökohtia populaatio- ja ekosysteemitoksisuuden testaamisesta. Ympäristö ja terveys 1978 6:376-382.
- [16] Bartos, M.J. 1979. EPA goes to BAT against toxic industrial wastewater. Civil Engineering - ASCE Sept. 1979:87-90.
- [17] Ramel, C. 1978. The detection and control of mutagenic and carcinogenic compounds in the environment. AMBIO 7, 5-6:244-249.

- [18] Rappaport, S.M., Richard, M.G., Hollstein, M.C. & Talcott, R.E. 1979. Mutagenic activity in organic wastewater concentrates. *Environmental Science & Technology* 13, 8:957-961.
- [19] Hemminki, K., Sorsa, M., Vainio, H. 1979. Genetic risks caused by occupational chemicals. *Scand. J. Work Environ. & Health* 5:307-327.
- [20] Fleckseder, H. 1979. Abwasser der Zellstofferzeugung. *Wiener Mitteilungen* Band 28. Wien 1979.
- [21] Landner, L. & Larsson, T. 1977. Effekter av blekeriavlutar från sulfatmassablekning på tillväxt och fotosyntes av planktiska alger. *Svensk Papperstidning* 12:371-380.
- [22] Seppovaara, O. & Hattula, T. 1977. The accumulation of chlorinated constituents from pre-bleaching effluents in a food chain in water. *Paperi ja Puu* 8:489-494.
- [23] Zanella, E.F. & Berben, S.A. 1979. Evaluation of methodologies for the determination of acute toxicity in pulp and paper effluents. *TAPPI 1979 Environmental Conference Proceedings*, April 25-27, Shamrock Hilton, Houston, TX. pp. 133-139.
- [24] Soveri, U-R. 1979. Myrkyllisten aineiden tutkimisesta kalojen avulla. *Ympäristö ja terveystiete* 7-8:502-507.
- [25] Bringmann, G. & Kühn, R. 1980. Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae, and protozoa in the cell multiplication test. *Water Research* 14, 3:231-241.
- [26] Walden, C., McLeay, D. & Monteith, D. 1975. Comparing bioassay procedures for pulp and paper effluents. *Pulp & Paper Canada* 76, 4:68-72.

- [27] Leach, J.M., Mueller, J.C. & Walden, C.C. 1978. Biological detoxification of pulp mill effluents. *Process Biochemistry* 13, 1:18-21, 26.
- [28] Leach, J.M. & Thakore, A.N. 1977. Compounds toxic to fish in pulp mill waste streams. *Prog. Wat. Tech.* 9: 787-798.
- [29] Zanella, E.F., Joyce, T.W. & McDonough, T.J. 1979. Acute toxicity of simulated soda, soda-anthraquinone, and soda-anthraquinone-borate pulping effluents. *TAPPI* 62, 10:71-74.
- [30] Kenaga, E.E. & Moolenaar, R.J. 1979. Fish and Daphnia toxicity as surrogates for aquatic vascular plants and algae. *Environmental Science & Technology* 13, 12:1479-1480.
- [31] Kennicutt, M.C. 1980. ATP as an indicator of toxicity. *Water Research* 14:325-328.
- [32] Klapwijk, A., Drent, J. & Steenvoorden, J.H.A.M. 1974. A modified procedure for the TTC-dehydrogenase test in activated sludge. *Water Research* 8:121-125.
- [33] Mueller, J.C., Leach, J.M. & Walden, C.C. 1977. Detoxification of bleached kraft mill effluents - a manageable problem. 1977 TAPPI Environmental Conference, Chicago, Illinois, (April 25-27). 6 pp.
- [34] Rogers, I.H., Davis, J.C., Krozynski, G.M., Mahood, H.W., Servizi, J.A. & Gordon, R.W. 1975. Fish toxicants in kraft effluents. *TAPPI* 58, 7:136-140.
- [35] Höglund, C., Allard, A-S., Neilson, A.H. & Landner, L. 1979. Is the mutagenic activity of bleach plant effluents persistent in the environment? *Svensk Papperstidning* 15:447-449, 446.

- [36] Ames, B.N., McCann, J. & Yamasaki, E. 1975. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. Mutation Research 31:347-364.
- [37] Bjørseth, A., Carlberg, G.E. & Møller, M. 1979. Determination of halogenated organic compounds and mutagenicity testing of spent bleach liquores. The Science of the Total Environment 11:197-211.
- [38] Sekoulov, I. & Bardtke, D. 1970. Untersuchungen zur schnellen Bestimmung der Aktivität von Belebtschlämmen. gwf (Wasser-Abwasser) 111 H1:18-20.
- [39] Deutsche einheitsverfahren zur wasseruntersuchung. Verlag Chemie 1968.
- [40] Standard methods for the examination of water and wastewater. 14 th ED. 1975. Apha-Awwa-Wpcf.
- [41] Seppovaara, O. & Numminen, S. 1974. The effect of municipal and forest industry effluents upon algae production and the primary production ability of plankton. Paperi ja puu 6:523-530.
- [42] Eloranta, V. & Eloranta, P. 1974. Influence of effluents of sulphite cellulose factory on algae in cultures and receiving waters. Vatten 1:36-48.
- [43] Eloranta, V. 1976. Levätestit selluloosateollisuuden prosessi- ja pääkanaalijätevesien sekä eräiden liman- torjunta-aineiden vaikutusten selvittämisessä. Jyväskylän yliopisto, Biologian laitos, Tiedonantoja 4. Jyväskylä 1976.
- [44] Chung, L.T.K., Meier, H.P. & Leach, J.M. 1979. Can pulp mill effluent toxicity be estimated from chemical analyses? TAPPI 62, 12:71-74.

- [45] Dyrssen, O. 1978. Chlorinated and brominated lipophilic substances in spent bleach liquors from a sulfite pulp mill. *Prog. Wat. Tech.* 10, 5/6:893-898.
- [46] Ukkonen, K. & Erä, V. 1979. Birch Bark Extractives. *Kemia-Kemi* 5:217-220.
- [47] Kalliola, P. 1979. Kuormojäteveden biologinen puhdistus. Vesihallituksen tiedotus 165. 85 ss. Helsinki 1979.
- [48] Hardell, H-L., Sousa, F.de. 1977. Characterization of spent bleach liquors. Part 2. Different sequences from prebleaching of pine and birch kraft pulp. *Svensk Papperstidning* 7:201:209.
- [49] Leach, J.M. & Thakore, A.N. 1976. Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *TAPPI* 59, 2:129-132.
- [50] Jank, B.E., Bissett, D.W., Cairns, V.W. & Metikosh, S. 1975. Toxicity removal from kraft bleachery effluent with activated sludge. *Pulp & Paper Canada* 76, 4:51-56.
- [51] Carpenter, W.L., McKean, W.T., Berger, H.F. & Cellman, I. 1976. Characteristics of effluents from conventional and oxygen bleaching sequences. *TAPPI* 59, 11:81-84.
- [52] Seppovaara, O. 1974. Toksisuustutkimukset Suomen metsäteollisuudessa. In INSKO 37-74. Helsinki 1974.
- [53] Emde, W.v.d., Begert, A., Fleckseder, H. & Ruider, E. 1979. Untersuchung zur Biologischen Reinigung von Bleichereiabwässern der Sulfitzellstofferzeugung. Herausgegeben vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft. Sektion 4. Wien 1979.

- [54] Lindstöm, K. & Nordin, J. 1978. Identification of some neutral chlorinated organic compounds in spent bleach liquors. Svensk Papperstidning 2:55.
- [55] Pfister, K. & Sjöström, E. 1978. Characterization of spent bleaching liquors. Part 1. Ultrafiltration of effluents from conventional and oxygen bleaching sequences. Svensk Papperstidning 6:195-205.
- [56] Pfister, K. & Sjöström, E. 1979. Characterization of spent bleaching liquors. Part 6. Composition of material dissolved during chlorination and alkali extraction (OCE Sequence). Papperi ja puu 10:619-622.
- [57] Skogsindustrins miljövårdsprojekt. Teknisk Sammanfattning. SSVL, Stockholm 1974. 281 ss.
- [58] Seppovaara, O. 1973. The toxicity of the sulphate pulp bleaching effluents. Papperi ja puu 10:713-715, 717-720.
- [59] Bouveng, H.O. & Solyom, P. 1973. Long-term stability of waste lignins in aquatic systems. Svensk Papperstidning 1:26-29.
- [60] Juul, R.B. & Shireman, J. 1978. A biological assesment of fish and benthic populations inhabiting a kraft mill effluent channel. Water research 12:691-701.
- [61] Lee, E.G-H., Mueller, J.C. & Walden, C.C. 1978. Decolorization of bleached kraft mill effluents by algae. TAPPI 61, 7:59-62.
- [62] Junna, J. Lammi, R. & Rantalahti, R. 1979. Sellun kloorivalkaisussa syntyvien jätevesien biologinen puhdistaminen. Vesitalous 6:13-16.

- [63] Leach, J.M., Mueller, J.C. & Walden, C.C. 1976. Identification and removal of toxic materials from kraft and groundwood pulp mill effluent. Process Biochemistry Jan/Feb. pp. 7-10.
- [64] Port, E. 1979. Adsorption von toxischen Abwasserinhaltsstoffen an Belebtschlamm. gwf-wasser/abwasser 120, H11:527-531.
- [65] Easty, D.B., Borchardt, L.G. & Wabers, B.A. 1978. Wood-derived toxic compounds. Removal from mill effluents by waste treatment processes. TAPPI 61, 10:57-60.
- [66] Hrutfiord, B.F., Friberg, T.S., Wilson, D.F. & Wilson, J.R. 1975. Organic compounds in aerated stabilization discharge. TAPPI 58, 10:98-100.
- [67] Mäenpää, R., Hynninen, P. & Tikka, J. 1968. On the occurrence of abietic and pimaric acid type resin acids in the effluents of sulphite and sulphate pulp mills. Paperi ja puu 4a:143-150.
- [68] Vesiensuojelun periaatteet vuoteen 1985. Vesihallituksen julkaisu 8. 37 s. Helsinki 1974.
- [69] Das, P.S., Reid, S.G., Bets, J.L., Patrick, K. 1969. Tetrachloro-o-benzoquinone as a component in bleached kraft chlorination effluent toxic to young Salmon. J. Fish. Res. Board Canada 26, 11:3055-3067.
- [70] Lyden, A. & Landner, L. 1979. Inverkan av skogsindustriella utsläpp på växtplanktons fotosyntes och tillväxt. Svensk Papperstidning 16:473-476.

- [71] Oikari, A., Holmbom, B., Änäs, E. & Bister, H. 1980. Distribution in a recipient lake and bioaccumulation in fish of resin acids from kraft pulp mill waste-waters. Paperi ja puu 4a:193 - 202.
- [72] Walden, C.C. & Howard, T.E. 1977. Toxicity of pulp and paper mill effluents. TAPPI 60, 1:122-125.
- [73] Leach, J.M., Mueller, J.C. & Walden C.C. 1977. Biodegradability of toxic compounds in pulp mill effluents. Paper presented at 63 RD annual meeting of the technical section CPPA, Montreal, Feb. 1-4, 1977. 20 ss.
- [74] Lindström, K. & Nordin, Jan, 1976. Gas chromatography-mass spectrometry of chlorophenols in spent bleach liquors. Journal of Chromatography 128:13-26.
- [75] Ota, M., Durst, W.B. & Dence, C.W. 1973. Low molecular weight compounds in spent chlorination liquor. TAPPI 56, 6:139-143.
- [76] Seppovaara, O. & Hynninen, P., 1970. On the Toxicity of Sulphate-mill Condensates. Teollisuuden Keskuslaboratorion tiedonantoja 444, 10 ss.
- [77] Gadd, O. & Williamson H., 1966. Slime Inhibition Pursues New Paths. Teollisuuden keskuslaboratorion tiedonantoja 385, 5 ss.
- [78] Forss, K. & Passinen, K., 1976. Utilisation of the spent sulphite liquor components in the Pekilo protein process and the influence of the process upon the environmental problems of a sulphite mill. Teollisuuden keskuslaboratorion tiedonantoja 512, 8 ss.